ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

1984

Под общей редакцией
академика Я. М. КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА
«ХИМИЯ» 1984

УДК 541.1(047)

Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник./Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1984. — 248 с., ил.

В четвертой книге ежегодного издания отражены три основных раздела физической химии: строение вещества, термодинамика, кинетика. Рассмотрена структура воды и других жидкостей; показано, как современные методы моделирования жидкой фазы (решеточные теории, машинные эксперименты) позволяют интерпретировать и предсказывать ее практически важные свойства. Освещена термодинамика жидкокристаллического состояния, методы расчета фазовых и химических равновесий в сплавах и других сложных системах. Исследованы химические превращения вещества в экстремальных условиях при одновременном и раздельном воздействии ионизирующих излучений, сверхнизких температур, высоких давлений и др. Рассмотрена специфика гетерогенных процессов (адсорбции и катализа) на метастабильных поверхностях твердых тел — металлов, полупроводников и диэлектриков.

Рассчитана на широкий круг читателей — научных работников, преподавателей вузов, специалистов химической промышленности.

248 с., 13 табл., 47 рис., 810 литературных ссылок.

Ф $\frac{1805000000\text{-}125}{050(01)\text{-}84}$ 20.85

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед Вами четвертая книга ежегодного обзорного издания. Вслед за первыми тремя (годы издания 1980, 1982, 1983) она продолжает знакомить читателя с достижениями и успехами современной физической химии.

Хотелось бы напомнить читателю о не совсем обычной структуре нашего сборника. По сложившейся традиции каждому обзору предшествует сравнительно популярное вступление, дающее представление о месте рассматриваемой проблемы в современной химической науке. Читая такое вступление, физикохимик любой специальности, даже далекой от данной проблемы, сможет найти в обзоре пересечение с собственными интересами. После каждой статьи помещен реферат на английском языке, который будет полезен иностранному читателю.

В четвертой книге собраны обзоры, освещающие важные направления, которые еще не успели найти отражение в вышедших книгах ежегодника. К их числу принадлежит теория растворов и жидкого состояния. Решеточные модели жидкостей и растворов, появившиеся в 30-е годы, основаны на принимаемой заранее приближенной модели жидкости или раствора, напоминающей в той или иной степени модель регулярной кристаллической структуры. Для современного этапа их развития, рассмотренного в обзоре Н. А. Смирновой, характерен интерес к более сложным объектам — растворам полимеров, ассоциированным системам, жидким кристаллам. Большие успехи, достигнутые в области методов расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах, обусловлены в значительной степени внедрением в расчетную практику модифицированных уравнений решеточных теорий.

Представлениям о структуре жидкой воды посвящен обзор Г. Г. Маленкова. С экспериментальными данными, теоретическими соображениями и результатами машинного моделирования наиболее согласуются непрерывные континуальные модели. В соответствии с ними в жидкой воде существует трехмерная приблизительно тетраэдрическая сетка водородных связей.

Одной из наиболее быстро развивающихся областей физической химии стали жидкие кристаллы. Они нашли широкое применение во многих отраслях современной техники и все же мало знакомы широкому кругу физикохимиков. Основные направления термодинамических исследований жидких кристаллов, их результаты обсуждены в обзоре А. Г. Морачевского и Е. П. Соколовой. Наряду с особенностями термодинамических свойств жидких кристаллов отмечаются черты сходства между ними и гетерогенными системами других типов, молекулярными растворами.

Термодинамическое моделирование процессов в многофазных и многокомпонентных системах составляет содержание обзора Г. Ф. Воронина. Основное внимание уделено численным расчетам фазовых и химических составов термодинамически равновесных систем на основании принципа стационарности их характеристических функций. Приведены конкретные примеры использования термодинамического моделирования в различных областях науки и техники.

Обзор В. М. Жулина знакомит читателя с методом исследования реакций в жидкой фазе с применением высоких давлений. Изучение зависимости констант равновесия и скорости жидкофазных реакций от давления позволяет определить объемные эффекты реакции и активации. Объемный эффект активации, определяемый лишь из экспериментов, использующих в качестве переменной давление, оказывается ценным физико-химическим параметром. В настоящее время накоплены данные и обнаружены закономерности, связывающие эту величину с типами реакций и особенностями их механизма, что позволяет сделать обоснованные выводы о химизме и кинетике процессов.

В обзоре С. Я. Пшежецкого и Л. И. Трахтенберга с позиций физики твердого тела проанализированы механизмы радиационно-химических твердофазных превращений, физико-химические процессы при совместном действии на вещество радиации и других факторов. Значительный интерес проявляется к реакциям, происходящим в твердой фазе при низких и сверхнизких температурах. В их протекании появляются качественно новые закономерности, связанные с квантовым поведением систем.

В обзоре И. А. Мясникова приведены экспериментальные доказательства влияния структурных поверхностных превращений на неравновесную эмиссию свободных атомов, радикалов, возбужденных частиц, а также на адсорбцию простых газов. Дается объяснение этих интересных явлений с точки зрения передачи энергии в структурной релаксации на колебательные моды адсорбированных частиц, что приводит к возбужденному состоянию поверхностных соединений, разрыву связей и эмиссии адсорбированных частиц в основном и возбужденном состояниях.

Редакционная коллегия надеется, что продолжающееся издание позволит широкому кругу научных работников, специалистов химической промышленности и преподавателей вузов быть и в дальнейшем в курсе современных достижений физической химии.

Академик Я. М. КОЛОТЫРКИН

УДК 536.7+541.12+541.183

1. РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

Н. А. Смирнова

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова, химический факультет

Задача молекулярной теории жидкостей и растворов — изучение структуры этих систем в зависимости от свойств индивидуальных молекул и особенностей межмолекулярного взаимодействия, установление количественных связей между макроскопическими и молекулярными свойствами. Теории, которые называют строгими, ставят своей задачей вывести все структурные характеристики системы, опираясь исключительно на сведения о молекулярных свойствах, потенциале межмолекулярного взаимодействия. В отличие от них в решеточных теориях заранее принимается приближенная модель жидкости или раствора, напоминающая в той или иной степени модель регулярной кристаллической структуры. Именно на такие модели, представляющие наиболее простой способ молекулярно-статистического рассмотрения плотных систем и требующие сравнительно скромных математических средств, опирались первые теории жидкостей.

Решеточные модели жидкостей, появление которых относится к 30-м годам нашего столетия, опираются на опытные факты, свидетельствующие о близости многих свойств жидкости и кристалла: сравнительно небольшие относительные изменения объема и энергии при плавлении, близкие значения теплоемкости веществ в жидком и твердом состояниях, обнаруженная при изучении дифракции рентгеновских лучей ближняя упорядоченность в жидкости и др. (подробный анализ предпосылок создания решеточных моделей, основанный на сопоставлении жидкого и твердого состояний, приведен в известной монографии Я. И. Френкеля [1]).

Решеточные модели внесли ценный вклад в кинетическую теорию жидкостей [1], и особенно в теорию равновесных жидких систем.

В круг проблем, рассматриваемых решеточными теориями равновесных систем (т. е. теориями, которые основаны на решеточных моделях), входят вывод уравнения состояния, изучение фазовых переходов, определение термодинамических функций жидкостей и растворов (в случае растворов речь идет прежде всего о концентрационных зависимостях термодинамических функций). Решеточные модели позволяют в рамках заложенных в них общих предпосылок получить ценную информацию о структуре жидкости или раствора. Для растворов, например, это информация о составе ближайшего окружения частиц, о предпочтительных взаимных ориентациях полярных и вытянутых молекул, о концентрационной и ориентационной неоднородности систем вблизи границы с другой фазой и др.

С момента возникновения решеточные теории жидкостей и растворов претерпели значительные изменения. Усложнялись модели в результате стремления уменьшить налагаемые ограничения на структуру жидкости (так, дырочные модели позволили учесть локальные неоднородности плотности). Совершенствовались методы статистической обработки моделей. Наряду с упрощенными теориями, описывающими межмолекулярные взаимодействия через полуэмпирические энергетические параметры («подгоночные» параметры, которые определяют из экспериментальных термодинамических данных для исследуемой системы), развивались теории, оперирующие потенциалом межмолекулярного взаимодействия. В настоящее время принципиально разработаны пути приближения решеточного подхода к строгому, правда, ценой потери математической простоты и физической наглядности. Развитие решеточных моделей идет также по пути распространения уже известных методов на более сложные объекты.

Объектом рассмотрения решеточных теорий являются системы разной молекулярной природы с различным характером межмолекулярных взаимодействий. При построении моделей важными являются следующие особенности системы: размер и форма молекул, отражаемые потенциалом отталкивания, и характер сил притяжения, а именно являются ли они центральными (т. е. зависящими только от расстояния между молекулами) или нецентральными (т. е. зависящими еще и от взаимной ориентации молекул — случай полярных молекул). Особо следует выделить направленные взаимодействия типа слабой химической связи, приводящие к образованию непрочных соединений — ассоциатов (специфические взаимодействия).

Заметим, что решеточные модели представляют наиболее простой подход к сложной проблеме учета сильных взаимодействий в теории жидкостей и растворов. Действительно, локальная структура, обусловленная в основном этими взаимодействиями (отталкиванием и специфическими взаимодействиями, если последние имеют место), может быть передана в первом приближении геометрией решетки, координационным числом, расстоянием между ближайшими соседями и др. Так, гранецентрированная решетка в большой степени передает близкую к плотноупакованной структуру простых жидкостей (систем с центральными взаимодействиями типа сжиженных благородных газов), которая определяется в основном силами отталкивания. Модель тетраэдрической решетки хорошо отражает структуру воды с тенденцией ее молекул образовывать четыре водородные связи и т. д.

Если на первых этапах развития теории жидкостей и растворов решеточный подход был основным, то в настоящее время все большую роль играют строгие методы (нахождение молекулярных функций распределения путем решения интегральных уравнений, применение теории возмущений, числовые расчеты методами Монте-Карло и молекулярной динамики). Несмотря на успехи строгих методов, решеточные модели не утратили своей ценности и продолжают интенсивно развиваться, но несколько изменился круг объектов и задач, для которых эти модели имеют первостепенное значение. Интерес сместился в сторону более сложных объектов и задач более практического, расчетного характера. Простые жидкости и их смеси успешно описывают строгими методами, но строгое рассмотрение систем, в которых существенна несферичность формы молекул и асимметрия сил притяжения, встречает большие трудности. При изучении таких систем, практически наиболее важных, решеточные модели пока оказываются незаменимыми. Влияние размеров и формы молекул — проблема весьма важная для теории растворов низкомолекулярных и особенно высокомолекулярных веществ. Статистическое изучение систем, содержащих длинные молекулы, — одна из основных задач теории растворов полимеров, и развитие этой теории происходит главным образом с использованием решеточных моделей. Полезные результаты дают решеточные модели при исследовании систем с полярными компонентами, позволяя удачно учесть ориентационные эффекты и явления ассоциации. Специально следует отметить ту роль, которую играют решеточные модели в изучении чрезвычайно важной для химии и биологии проблемы структуры воды и водных растворов. Широко применяют эти модели в молекулярно-статистических исследованиях поверхностных свойств жидкостей и растворов, в изучении жидкокристаллических систем.

Помимо того что решеточные модели внесли большой вклад в решение фундаментальной физико-химической проблемы о связи между макроскопическими и молекулярными свойствами жидкостей и растворов, они сыграли (и продолжают играть) чрезвычайно важную роль в развитии методов расчета термодинамических свойств растворов и фазовых равновесий в практических целях — прежде всего в связи с разработкой процессов ректификационного и экстракционного разделения веществ. Поиск принципиальной схемы разделения и оптимизации процесса требует достаточно полных данных о равновесиях жидкость — пар и жидкость — жидкость в разделяемых смесях, которые обычно являются многокомпонентными и часто включают вещества сложной химической природы. Последовательное решение задачи молекулярно-статистическими методами пока недоступно, и роль теоретических моделей в данном случае состоит преимущественно в том, что они дают хорошую основу для получения полуэмпирических соотношений, пригодных для корреляции данных и предсказания ряда неизученных свойств на

базе имеющейся экспериментальной информации. Большие успехи, достигнутые в 60—70-е годы в области методов расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах, обусловлены в значительной степени внедрением в расчетную практику уравнений, представляющих собой модификацию уравнений решеточных теорий.

В настоящей статье обсуждены решеточные модели, используемые для описания равновесных свойств молекулярных жидкостей и растворов разной химической природы с различным характером межмолекулярных взаимодействий. Основное внимание уделено однородным жидкостям и растворам; специальный раздел посвящен моделям, описывающим поверхностные свойства этих систем. Предлагаемый материал затрагивает исторический аспект развития решеточных моделей и освещает современное состояние проблемы.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. ОСОБЕННОСТИ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ. ЯЧЕЕЧНЫЕ МОДЕЛИ

При молекулярно-статистическом исследовании реальных равновесных систем основная проблема состоит в оценке вклада в термодинамические функции от межмолекулярных взаимодействий, определяемого конфигурационным интегралом [2—4]. В случае центральных сил

$$Z_{\text{конф}} = \int\limits_V \ldots \int\limits_V \exp\left[-U\left(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N\right)/kT\right] d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \qquad (1)$$

где $U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ — энергия межмолекулярного взаимодействия; N — число частиц в объеме V; $\vec{r}_i$ — радиус-вектор i-й частицы; k — константа Больцмана; T — температура.

Поскольку кратность интеграла (1) для макроскопической системы очень велика, расчет его возможен только после некоторых упрощений. Метод рассмотрения в случае решеточных моделей состоит в следующем. Объем системы делится на ма-

лые ячейки, центры которых образуют правильную решетку. Способ деления и допускаемые числа частиц в ячейках могут быть различными для разных вариантов моделей. Часто предполагается, что в каждой ячейке находится одна частица; в моделях, называемых дырочными, ячейке разрешается либо содержать одну частицу, либо быть пустой; в некоторых вариантах моделей возможно нахождение в ячейке нескольких молекул, но во всех моделях число частиц в ячейке невелико*. Предполагается, что молекулы движутся в ячейке в поле, создаваемом окружающими молекулами. Это — среднее поле, потенциал которого является функцией координат частиц в рассматриваемой ячейке, но не координат частиц окружения. В результате потенциальная энергия системы разделяется на сумму слагаемых, каждое из которых зависит лишь от координат частиц в одной из ячеек; интеграл (1) сводится к комбинации интегралов, относящихся к ячейкам.

Если ячейки заполнены по-разному (например, ячейка занята частицей или свободна, содержит частицу вида А или вида В и др.), то встает задача о наиболее вероятном (равновесном) распределении частиц по ячейкам (узлам) рассматриваемой квазирешетки. Теории, называемые собственно решеточными, ограничиваются решением этой задачи и учитывают лишь такие конфигурации, при которых частицы находятся в своих равновесных положениях — узлах (стандартные конфигурации). Соответствующую статистическую сумму называют решеточной:

$$Z_{\text{реш}} = \sum_i \exp(-U_i/kT) \qquad (2)$$

где U_i — потенциальная энергия системы i-й конфигурации; $i=1, ..., M$ (M — общее число стандартных конфигураций).

Для решетки, узел которой может быть занят одним из двух способов (А или В)

$$M = N!/(N_A!N_B!)$$

где N_α — число узлов, занятых по способу α (α=А, В); $N=N_A+N_B$ — общее число узлов.

Набор состояний решеточной системы является дискретным; число состояний для системы конечного размера конечно.

В ячеечных теориях не только рассматривают стандартные конфигурации, но и учитывают смещения частиц от равновесных положений, оценивают ячеечные статистические интегралы [в простейшем случае, когда ячейка содержит одну частицу, это приведенный в разд. 1.3.1 интеграл (9)], принимают во внимание

* Аналитическими методами рассматривают системы с числом частиц в ячейке не более двух-трех. Ячейки, содержащие несколько десятков или сотен частиц и окруженные подобными же ячейками, исследуют численными методами (Монте-Карло и молекулярной динамики). Однако при таких больших ячейках модель по существу перестает быть решеточной; в рамках таких моделей можно дать практически строгое описание.

зависимость ячеечных интегралов от плотности, температуры, состава системы. Оценка решеточного вклада в ячеечных моделях является лишь частью общей задачи. В отличие от решеточных моделей, являющихся дискретными, ячеечные модели следует отнести к континуальным (непрерывным).

Термин «решеточные модели жидкости» употребляют нередко в широком понимании: этим термином объединяют как собственно решеточные (в указанном выше смысле), так и ячеечные модели [5]. В таком широком понимании термин «решеточные модели» употреблен в заголовке статьи, а иногда и в тексте. Настоящий обзор затрагивает и решеточные модели, ограничивающиеся статистикой распределения частиц по узлам решетки, и ячеечные модели.

Специфика моделей проявляется в методе оценки конфигурационного интеграла (1). Дальнейший расчет термодинамических функций может быть выполнен с помощью известных общих соотношений. Например, вклад от межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца жидкости равен

$$F(T, V, N) - F_{\text{ид}}(T, V, N) = -kT \ln (Z_{\text{конф}}/V^N)$$

где F и $F_{\text{ид}}$ — энергия Гельмгольца рассматриваемой системы и идеального газа из тех же частиц, но без взаимодействия.

Уравнение состояния определяется соотношением

$$P = kT\,(\partial \ln Z_{\text{конф}}/\partial V)_{T,N}$$

где P — давление.

Общими термодинамическими соотношениями определяются границы устойчивости фаз. Методы оценки конфигурационного интеграла решеточных систем многообразны; они разработаны в различных приближениях для систем разного типа.

1.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ СТАТИСТИКИ РЕШЕТКИ

Рассмотрение распределения частиц по узлам решетки является основной задачей в решеточных теориях, учитывающих лишь стандартные конфигурации, и составной частью более общей задачи в тех ячеечных теориях, которые допускают различные варианты заполнения ячеек. Простейшей является система, в которой узел может быть занят одним из двух способов (А или В), а энергия взаимодействия суммируется из энергий взаимодействия пар ближайших соседей (А—А, В—В, А—В). Система может представлять однокомпонентный решеточный газ, образованный частицами и дырками, или бинарный раствор на решетке без вакансий (рис. 1.1). Обе системы формально эквивалентны модели Изинга в теории ферромагнетизма, т. е. модели решетки, в узлах которой находятся частицы со спином $^1/_2$, ориентированным в одном из двух возможных направлений (каждый спин взаимодействует с соседними спинами и внешним полем,

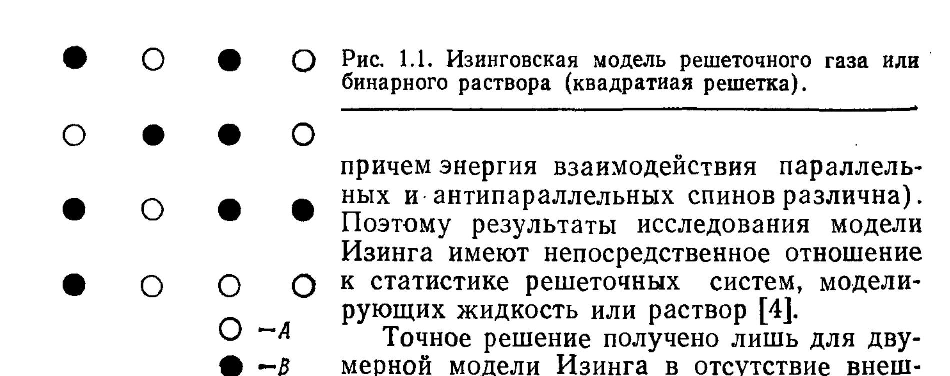


Рис. 1.1. Изинговская модель решеточного газа или бинарного раствора (квадратная решетка).

причем энергия взаимодействия параллельных и антипараллельных спинов различна). Поэтому результаты исследования модели Изинга имеют непосредственное отношение к статистике решеточных систем, моделирующих жидкость или раствор [4].

Точное решение получено лишь для двумерной модели Изинга в отсутствие внешнего поля. Онзагер исследовал квадратную решетку [6]; позднее были найдены решения и для других типов двумерных решеток [7]. Для модели Изинга в ненулевом поле и для трехмерной модели результаты, которые можно назвать точными, имеются только в виде разложений [7, 8].

Различные методы исследования статистики решетки описаны, например, в монографиях [4, 9—12]. Из приближенных методов в физико-химических работах наиболее часто используют два: метод Брэгга — Вильямса и метод Бете — Гуггенгейма (квазихимический) [13]. Приближение Брэгга — Вильямса, эквивалентное для модели Изинга приближению среднего поля (или молекулярного поля), основано на предположении, что распределение частиц по узлам в ближайшем окружении любой частицы в среднем такое же, как и на больших расстояниях от нее, т. е. совпадает с беспорядочным распределением частиц по узлам для системы в целом. Корреляции в системе не учитываются. Числа пар ближайших соседей типа $i—j$ в приближении Брэгга — Вильямса определены соотношением

$$N_{ij} = (Nz/2)\,x_i x_j \tag{3}$$

где z — координационное число; N — общее число узлов решетки; x_i — доля узлов, занятых по способу i.

Здесь и далее при $i \neq j$ будем различать пары $i—j$ и $j—i$ в зависимости от относительного положения частиц i и j в решетке; общее число пар ближайших соседей, образованных частицами i и j при $i \neq j$, составляет $N_{ij} + N_{ji} = N_{ij}$.

Квазихимическое приближение учитывает локальные корреляции, затрагивающие ближайших соседей молекулы. Метод Бете состоит в рассмотрении большой статистической суммы для группы мест решетки, включающей центральный узел и узлы первой координационной сферы; при построении суммы учитываются вероятности образования пар различного типа. Для наиболее вероятных чисел пар приближение Бете дает выражение

$$N_{ij}N_{ji}/(N_{ii}N_{jj}) = \exp(-2w_{ij}/kT) \tag{4}$$

Здесь

$$w_{ij} = u_{ij} - (u_{ii} + u_{jj})/2 \tag{5}$$

где w_{ij} — энергия взаимообмена; u_{ij} — энергия взаимодействия пары $i—j$.

Выражение $2w_{ij}$ — изменение энергии в процессе замены пар

$$(i-i) + (j-j) = 2\,(i-j) \tag{6}$$

Гуггенгейм получил соотношение (4) на основе предложенного им приближения «независимости пар» при подсчете числа конфигураций с заданными значениями N_{ij} [12]. Число конфигураций для системы 1—2 составляет

$$g(N_1, N_2, \{N_{ij}\}) = g_{\text{общ}}(N_1, N_2) \prod_{i,j} N_{ij}!/N_{ij}^*! \tag{7}$$

где N^*_{ij} — число пар $i—j$ для беспорядочной смеси, определяемое формулой (3); $g_{\text{общ}}(N_1, N_2) = N!/(N_1!N_2!)$ — общее число конфигураций.

Аналогичные квазихимическому, но более высокие приближения предполагают независимость групп из трех или четырех частиц [12]. Весьма тонкие приближенные методы статистики решетки развиты в работах Крамерса и Ванье, Кикучи и др. (см., например, [4]).

В настоящее время модель Изинга изучена достаточно полно и точно в широкой области температур (значений приведенного параметра w_{12}/kT) для различных двумерных и трехмерных решеток. Наличие точных решений для двумерного случая и практически точных решений для трехмерных систем делает модель Изинга (и «изинговский» решеточный газ) незаменимой модельной основой при изучении закономерностей фазовых переходов и критических явлений [9, 14—18]. Важные достижения в теории фазовых переходов связаны с рассмотрением обобщенной модели Изинга, в которой переменная, характеризующая состояние узла, принимает не два значения, а больше (в частности, когда имеется непрерывный ряд значений) [9]. Для модели изинговского типа развиты методы учета не только парных, но и многочастичных взаимодействий, методы учета взаимодействий с неближайшими соседями [19].

В настоящее время методы статистики модели Изинга, в частности приближенные (Брэгга — Вильямса, Бете — Гуггенгейма, Крамерса — Ванье, Кикучи и др.), распространяются на многокомпонентные системы, системы с нецентральными взаимодействиями, системы, содержащие молекулы разного размера, и др. В ряде случаев непосредственно используют выражения для термодинамических функций модели Изинга, поскольку некоторые более сложные модели могут быть сведены формально к модели Изинга (о преобразованиях модели Изинга см., например, [20]). Такие преобразования осуществлены, в частности, для декорированной решетки, образованной подрешетками основных и промежуточных узлов (рис. 1.2). Частица на месте 1 взаимодействует с частицами на основных местах 2, 3, 4, 5 и на промежуточных местах 2′,3′,4′,5′; частица на месте 2′ взаимодействует с частицами на местах 1 и 2 основной подрешетки. Если для узлов основной решетки возможны два состояния, а

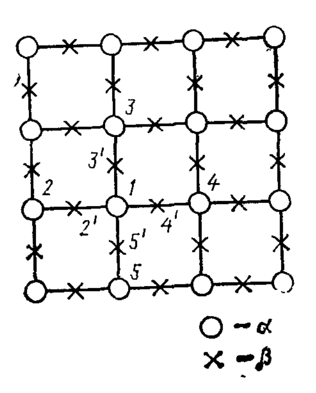


Рис. 1.2. Декорированная квадратная решетка (α — основные узлы, β — промежуточные).

частицы, занимающие промежуточные узлы, взаимодействуют только с частицами примыкающих основных узлов, то модель сводится к изинговской модели решеточного газа независимо от того, какой характер носит взаимодействие частиц основных и промежуточных мест (это взаимодействие может, в частности, иметь направленный характер).

Таким образом, точные результаты для модели Изинга могут быть перенесены на другие, казалось бы, много более сложные системы. Это особенно важно для описания поведения системы вблизи критической точки, где приближенные методы (Брэгга — Вильямса, квазихимический) дают неверные результаты. Обзор исследований критических явлений с помощью моделей декорированного решеточного газа дан в работе [21]. Исследования охватывают равновесие жидкость — пар в бинарных системах (модель двухкомпонентного решеточного газа) [22—24], расслаивание в тройных растворах [22—25], расслаивание в бинарной системе с верхней и нижней критическими температурами (система с направленными взаимодействиями [26]). Модели декорированной решетки служат также изучению сложных систем вдали от критической точки. В частности, их применяли для интерпретации свойств жидкой воды [27] и водных растворов неэлектролитов [28].

В общем случае, однако, статистика решеточных систем с нецентральными взаимодействиями представляет специальную задачу, несводимую к статистике модели Изинга. Особую задачу составляет также статистика систем, в которых молекулы занимают несколько мест решетки (см. разд. 1.4 и 1.5).

1.3. СИСТЕМЫ С ЦЕНТРАЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

1.3.1. ЖИДКОСТИ

Жидкости, образованные небольшими сферическими молекулами (силы межмолекулярного взаимодействия центральные), называют простыми. Детальный анализ решеточных теорий простых жидкостей (теорий свободного объема, дырочных и кластерных теорий, туннельной теории и др.) дан в монографии [5] (см. также [3]). Ограничимся краткой характеристикой основных направлений.

Теории свободного объема [29—35] базируются на ячеечной модели с единичным заполнением ячеек, число которых в рассматриваемом объеме V равно числу частиц; $v=V/N$ — объем одной ячейки (рис. 1.3, *а*). Потенциальная энергия системы записывается в приближении среднего поля следующим образом:

$$U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = U(0, \ldots, 0) + \sum_{i=1}^{N} [\chi(\vec{r}_i) - \chi(0)]$$

где $\chi(\vec{r}_i)$ — потенциальная энергия частицы с радиусом-вектором $\vec{r}_i$ (начало радиуса-вектора $\vec{r}_i$ помещено в центре i-й ячейки); $U(0, \ldots, 0) = N\chi(0)/2$ — решеточная энергия системы, определенная для такой конфигурации, когда все частицы находятся в центрах своих ячеек; $\chi(\vec{r}_i) - \chi(0) = \Psi(\vec{r}_i)$ — энергия частицы, отсчитываемая от ее энергии в равновесном положении.

Тогда

$$Z_{\text{конф}}/N! = \exp[-N\chi(0)/2kT]\, v_f^N \qquad (8)$$

где

$$v_f = \int_v \exp[-\psi(\vec{r})/kT]\, d\vec{r} \qquad (9)$$

Величина v_f, называемая свободным объемом, является функцией температуры и плотности $\rho = 1/v$. Рассматриваемая модель аналогична модели независимых осцилляторов Эйнштейна для кристалла, за исключением того, что рассматривается потенциальная функция $\psi(\vec{r})$ более общего вида.

Поскольку модель приписывает жидкости регулярную структуру, она дает заниженное значение энтропии. Формулу (8) «исправляют», вводя в правую часть множитель σ^N, который связывают с так называемой коллективной энтропией: $Nk\ln\sigma + NkT(\partial\ln\sigma/\partial T)_v$. Оценить величину σ теория свободного объема не может. Обычно принимают, что коллективная энтропия скачкообразно возникает в точке плавления, причем для жидкости, как и для газа, $\sigma = e$ (для кристалла $\sigma = 1$). Вообще говоря, величину σ следует считать функцией плотности и температуры.

Эйринг с сотр. использовали теорию свободного объема для установления корреляций между различными термодинамическими свойствами [29]. Первой молекулярной ячеечной теорией

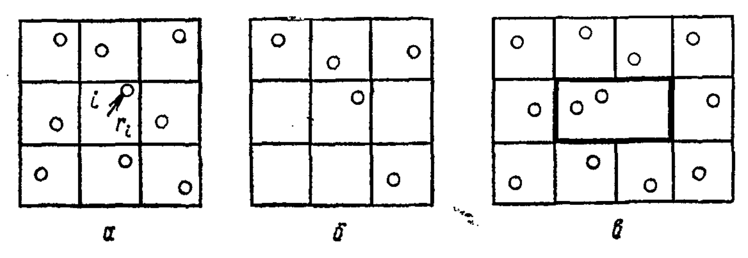


Рис. 1.3. Простая ячеечная модель (*а*), дырочная модель (*б*) и модель с кластером из двух частиц (*в*).

жидкости, которая решала задачу расчета энергии и свободного объема на основании потенциала парного взаимодействия, явилась теория Леннард-Джонса и Девоншира (ЛДД) [30]. В ней сделано предположение об определенной геометрии решетки (обычно это гранецентрированная решетка, в которой ячейка имеет форму додекаэдра) и о том, что потенциал в ячейке создается молекулами окружения, равномерно «размазанными» по координационной сфере. Расчеты проводили для парного потенциала 6—12

$$u(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (10)$$

(ε и σ — параметры потенциала; r — расстояние между молекулами) с учетом взаимодействия центральной молекулы с молекулами одной координационной сферы и трех сфер [31]. Из теории ЛДД следует подчинение системы закону соответственных состояний. Теория описывает фазовый переход типа жидкость — пар, но удовлетворительного согласия между рассчитанными и экспериментальными критическими параметрами не получается.

Следует отметить, что теория ЛДД в большей степени относится к твердому состоянию, чем к жидкому, однако она сыграла чрезвычайно важную роль в развитии молекулярно-статистических исследований жидкостей, и многие результаты явились следствием попыток усовершенствовать и обобщить эту теорию.

Кирквуд дал последовательный анализ приближений, содержащихся в теории свободного объема, и вариационным методом (при минимизации энергии Гельмгольца) получил интегральное уравнение для оценки самосогласованного поля в ячейке $\chi(\vec{r})$ [32]. Однако при расчетах по этому уравнению результаты для термодинамических функций оказались не лучше, чем в случае теории ЛДД [33].

Чтобы сделать ячеечную модель жидкости более адекватной, требуется учесть два обстоятельства: 1) корреляционные эффекты, т. е. взаимосвязь конфигураций для различных ячеек (вероятность некоторого положения частицы в ячейке зависит не только от ее координат, но и от координат других частиц), и 2) нерегулярность распределения частиц по объему в произвольный момент времени (локальные флуктуации плотности). Корреляционные эффекты могут быть отчасти учтены при оценке самосогласованного поля в ячейке, например, с помощью метода, представляющего собой обобщение квазихимического метода Бете [34, 35] (в одномерном случае получаются точные результаты). На общем способе учета корреляций, состоящем в построении для ячеечной модели разложений типа майеровских, остановимся ниже.

Нерегулярность структуры (локальные флуктуации плотности) учитывают, допуская, что ячейка может содержать разное число частиц и, в частности, быть пустой. Но наиболее общий метод учета нерегулярности структуры предлагают дырочные теории, которые предусматривают более мелкое, чем в теории

свободного объема, деление на ячейки (число ячеек M больше числа частиц N — см. рис. 1.3, *б*). Предполагается, что в ячейке находится не более одной частицы (число частиц в ячейке 0 или 1). Очевидно, этому требованию можно удовлетворить, выбрав размер ячейки достаточно малым (однако слишком мелкое деление потребовало бы обязательного учета взаимодействий между неближайшими соседями).

Дырочные варианты теории свободного объема в общем случае рассматривают величину v_f как функцию доли дырок y в ближайшем окружении частицы. Исследовали приближения

$$v_f = \text{const} \quad (11)$$

(Чернуши и Эйринг, 1939 г.; Пик и Хилл, 1950 г.)

$$\ln v_f(y) = (1 - y)\ln v_f(0) + y \ln v_f(1) \quad (12)$$

(Оно, 1947 г.; Раулинсон и Кертисс, 1951 г.)

$$v_f(y) = (1 - y)v_f(0) + y v_f(1) \quad (13)$$

(Гендерсон, 1962 г.)

Приближения (11) и (12) позволяют свести статистическую сумму системы к статистической сумме изинговского решеточного газа*. Однако концентрация дырок, найденная в этих приближениях путем минимизации энергии Гельмгольца, оказалась малой, и результаты дырочных теорий мало отличались от результатов теории ЛДД. Заметно лучшее согласие с экспериментом дало приближение Гендерсона [36], причем модель с достаточной точностью позволила описать и жидкость, и плотный газ. К хорошим результатам, близким к результатам работы [36], привела дырочная модель, в которой смещения частиц в ячейках учитываются не через свободный объем, а путем рассмотрения связанных гармонических колебаний частиц (гамильтониан представляется в виде суммы решеточного вклада и фононного) [37]. Весьма точное уравнение состояния твердых сфер получено на основании модели, допускающей ячейки неправильной формы и дырки [38].

К дырочной можно отнести теорию существенных структур [39], специфика которой состоит в том, что молекулы, попадающие в дырки, рассматриваются как относящиеся к «газоподобному» состоянию. Статистическая сумма жидкости представляется как произведение статистических сумм молекул в «твердоподобном» и «газоподобном» состояниях. Теория (оперирующая, однако, подгоночными параметрами) позволила хорошо описать широкий круг свойств не только простых, но и многих сложных жидкостей, а также растворов.

Несомненно, дырочные модели в принципе являются более гибкими, чем модели единичного заполнения всех ячеек, и позволяют описать нерегулярности структуры жидкости, не требуя

---

* Правда, в приближении (12) «параметр взаимодействия» решеточного газа перестает быть чисто энергетическим и включает величину $kT\ln[v_f(1)/v_f(0)]$.

введения коллективной энтропии. Дырочные модели подтверждаются, в частности, экспериментальным фактом уменьшения координационных чисел жидкостей с увеличением температуры.

Проблема учета корреляций возникает как для ячечных, так и для дырочных моделей. Кластерные теории, рассматривающие для решетки разложения типа тех, которые были предложены Мейером для газов [40] (разложения конфигурационного интеграла и термодинамических функций по групповым интегралам), одновременно принимают во внимание и корреляционные эффекты, и неоднородности распределения частиц в объеме [5, 41—43]. Эти эффекты учитывают через интегралы для кластеров (групп), образованных одной, двумя и т. д. частицами в примыкающих друг к другу ячейках (рис. 1.3, *в*). При учете достаточно большого числа членов разложения кластерный подход может быть сколь угодно приближен к точному, хотя практически возможна оценка лишь нескольких первых членов. Выражение первого члена разложения через свободный объем ЛДД и учет кластеров из двух частиц не приводят, однако, к удовлетворительным результатам [5, 41]. Лучшее описание достигается, если отправная точка разложения найдена для самосогласованного поля в приближении Бете [34]. Дырочный вариант такой модели позволил, в частности, описать термодинамические свойства системы твердых сфер в хорошем согласии с данными машинного эксперимента и при этом достаточно точно оценить параметры плавления [43].

Имеются попытки приблизить ячеечную модель к реальной структурной картине жидкости путем допущения о наличии в системе ячеек разного размера, центры которых размещены иррегулярным образом (по типу иррегулярной упаковки твердых сфер, гауссова распределения и др.) [44, 45]. Пространственное распределение центров ячеек может быть выведено статистически с учетом структурных корреляций [46, 47]. Предложены модели, в которых размытая квазикристаллическая структура жидкости описывается с использованием представления о «структурной диффузии» (термин введен Я. И. Френкелем [1]) [46, 48]. Модели, рассматривающие иррегулярные ячеечные структуры, по существу, уже не являются решеточными. Они позволяют описать систему без дальнего порядка и качественно верно передать радиальную функцию распределения жидкости (в частности, асимптотику этой функции), в чем их принципиальное отличие от решеточных моделей, которые обсуждались выше. Модель с иррегулярными ячеечными структурами используют главным образом для расчета радиальной функции распределения жидкости; хорошие результаты получаются при этом и для термодинамических функций.

В задачу решеточных теорий жидкостей входит не только исследование этого агрегатного состояния, но и описание фазовых переходов жидкость — пар и жидкость — твердая фаза. Переход жидкость — пар, сопровождающийся вдали от критиче-

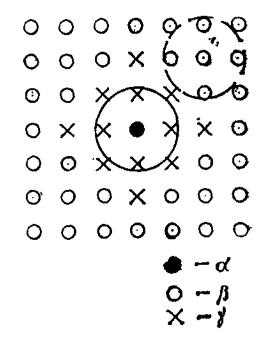


Рис. 1.4. Модель решеточного газа из молекул с твердыми сердцевинами (α — занятое место; β — места, доступные другим молекулам; γ — исключенные места).

ской точки значительным изменением плотности системы, можно описать, по крайней мере, качественно, в рамках всех рассмотренных ранее ячечных и дырочных моделей, если учтены силы межмолекулярного притяжения (заметим, что для системы из твердых сфер без притяжения фазовый переход жидкость — пар отсутствует). Переход жидкость — пар обнаруживает, в частности, простая изинговская модель решеточного газа [17]. Эта модель, однако, симметрична по жидкости и пару (плотность дырок в одной из сосуществующих фаз равна плотности занятых узлов в другой). Асимметрия равновесия жидкость — пар может быть передана с помощью моделей декорированного решеточного газа [21, 49].

Модели, которые приписывают жидкости дальний порядок, однако, мало пригодны для описания перехода жидкость — твердая фаза, поскольку наиболее существенное различие между фазами в данном случае состоит не в плотности (изменения ее при плавлении невелико), а в том, что одна из фаз (твердая) имеет дальний порядок, тогда как в другой фазе (жидкой) такой порядок отсутствует. Модель ЛДД и изинговская модель решеточного газа перехода жидкость — твердая фаза не передают.

Предложены модели, описывающие плавление как переход порядок — беспорядок в системе, образованной двумя подрешетками, двумя наборами подъячеек [50—53]. Дальний порядок при этом связывается с преимущественным заполнением одного из наборов подъячеек. Физическая картина плавления, однако, лучше передается теориями, которые обусловливают этот переход влиянием фактора упаковки твердых сфер. Переход от пространственно упорядоченной системы к системе без дальнего порядка в расположениях центра масс (переход твердая фаза — жидкость) возможен, в частности, при чисто отталкивательном потенциале, т. е. для системы твердых сфер без притяжения. Однако, чтобы описать такой переход, решеточная модель должна быть в некоторой степени приближена к континуальной. Это достигается путем увеличения размера молекулы, т. е. выделения ей нескольких мест в решетке, так что молекулам окружения недоступны не только узел, занятый центром рассматриваемой молекулы, но и узлы одной или нескольких координационных сфер (решеточный газ из молекул с твердыми сердцевинами) — рис. 1.4. В отличие от изинговской модели решеточного газа описанная модель (ее называют также моделью с исключением ближайших соседей) допускает смещения центра молекулы в решетке меньшие, чем молекулярный диаметр; предельный случай молекулы, занимающей бесконечно большое число

узлов решетки, отвечает строгому континуальному описанию. Фазовые переходы типа плавления для решеточного газа из молекул с твердыми сердцевинами исследованы в работе [54а]. Модель решеточного газа из притягивающихся молекул с твердыми сердцевинами позволяет описать и плавление, и фазовый переход жидкость — пар [55].

Плавление описывается и некоторыми дырочными моделями [43, 56, 57], а также моделями с ячейками разного размера [54б, 58].

Заканчивая рассмотрение моделей простых жидкостей, остановимся подробнее на соотношении между строгими, ячеечными и решеточными (дискретными) моделями. Некоторые связанные с этим проблемы обсуждены в работах [54, 59].

Ячеечные и решеточные теории, вообще говоря, не налагают каких-либо ограничений на движения частиц: последние могут перемещаться по всему объему, и статистическая сумма для поступательного движения записывается так же, как в строгих теориях. Ограниченность ячеечных и решеточных теорий заключается в рассмотрении ими лишь части конфигурационного пространства системы; точность теории определяется тем, насколько полно учитываются конфигурации, вносящие заметный вклад в статистические средние.

В теориях свободного объема в рассмотрение включается та часть конфигурационного пространства, которая отвечает однородному распределению частиц. Уменьшение размера ячейки и введение дырок увеличивает рассматриваемую область конфигурационного пространства и позволяет учитывать локальные флуктуации плотности. При достаточно мелком делении на ячейки и учете корреляций описание на основе дырочной модели, как отмечалось, может быть сколь угодно приближено к строгому. Принципиальную возможность приближения к строгому описанию дают и кластерные ячеечные модели.

В решеточных моделях рассматривается лишь дискретный набор состояний; при этом наименьшее учитываемое изменение координат центра масс молекулы отвечает расстоянию между ближайшими соседями в решетке. Адекватность модели решеточного газа реальному газу или жидкости зависит от соотношения между этим расстоянием и радиусом действия межмолекулярных сил (в плане сил отталкивания важно соотношение между диаметром молекулы и расстоянием между соседними узлами). Приближение к континуальному описанию осуществляется при увеличении числа мест, занятых молекулой в решетке (увеличении числа исключенных соседей), что эквивалентно более тонкому делению на ячейки для молекулы фиксированного размера.

Решеточные модели типа изинговской, в которых молекуле отводится один узел решетки, а соседнему узлу разрешено быть занятым другой молекулой дают очень грубое деление конфигурационного пространства (наименьшие учитываемые изменения

координат молекул больше радиуса действия сил отталкивания). Выделение стандартных конфигураций обычно является следствием более общего подхода, принимающего во внимание смещения частиц от правильных положений в узлах. Такое выделение возможно, если статистические интегралы, учитывающие смещения, не зависят от стандартных конфигураций. Так, решеточная сумма может быть выделена из конфигурационного интеграла дырочной ячеечной модели, если свободный объем постоянен. Но выделение возможно и для более общего приближения (12), причем в последнем случае энергетический параметр решеточной суммы определяется изменением не только потенциальной энергии, но и свободного объема в процессе замены пар (6), т. е. этот параметр приобретает полуфеноменологический характер. В общем случае энергетические параметры решеточной модели следует рассматривать как результат усреднения по некоторой области конфигурационного пространства (по координатам центра инерции молекулы, по углам в случае асимметричных молекул). С физической точки зрения дискретное рассмотрение оправдано в том случае, когда учитываемые конфигурации характеризуются резким максимумом вероятности, подобно тому, как это имеет место у кристаллов.

1.3.2. РАСТВОРЫ

Для растворов, как и для индивидуальных жидкостей, развиты решеточные модели, рассматривающие статистику распределения частиц по узлам квазирешетки, и ячеечные модели, включающие оценку свободного объема; помимо моделей решетки с полностью занятыми узлами, предложены дырочные варианты. Общий анализ модельных теорий растворов дан в монографиях [12, 60—63].

Простейшая решеточная модель раствора, образованного небольшими молекулами примерно одинакового размера, которые взаимодействуют посредством центральных сил, относится к так называемому строго регулярному раствору [12]. Модель основана на следующих предпосылках: каждая молекула занимает один узел решетки; вакансии отсутствуют (см. рис. 1.1); параметры решетки постоянны; потенциальная энергия складывается из энергий взаимодействия пар ближайших соседей; статистические суммы, связанные с внутренними видами движения и движением центра инерции молекулы, не зависят от ее окружения. Модель предполагает, что свободный объем молекулы данного вида постоянен. Однако формулы теории строго регулярного раствора можно получить при менее жестких допущениях, подобных допущению (12) для однокомпонентного решеточного газа (формально обе модели эквивалентны). Избыточные термодинамические функции строго регулярного раствора определяются одним энергетическим параметром, энергией взаимообмена (5). Предпосылки модели обусловливают ее ограниченность, и модель в боль-

шей степени следует отнести к твердым, чем к жидким растворам. Очевидно, что недостатки модели будут отчетливее проявляться при описании энтропийных характеристик раствора, тогда как при передаче энергетических свойств можно рассчитывать на более удовлетворительные результаты. Описанная модель, как и другие, в которых параметры решетки предполагаются постоянными, а вакансии не рассматриваются, не может описать изменение объема при образовании раствора из чистых компонентов ($V^E=0$). Из симметрии модели относительно компонентов следует симметрия концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций.

На приближения исходной модели налагаются приближения в статистической обработке ее, которая была проведена авторами теории строго регулярных растворов по методам Брэгга — Вильямса и квазихимическому. Поскольку имеется полное соответствие между моделью бинарного строго регулярного раствора и моделью Изинга, для раствора можно использовать относящиеся к модели Изинга практически точные для нее результаты. В современных исследованиях термодинамических функций растворов с помощью решеточных моделей оба названных выше приближения занимают ведущее место. Недостатки этих приближений (критику квазихимического приближения см., например, в работах [64, 65]) в наибольшей мере сказываются вблизи критической точки расслаивания для систем с положительной энергией взаимообмена. Поэтому при изучении фазовых переходов и критических явлений нужно обратиться к более строгим методам. Однако в строго регулярных растворах с $w_{12}<0$, а также в растворах с $w_{12}<0$ при температурах заметно выше критической температуры расслаивания значения избыточных термодинамических функций в обоих приближениях достаточно хорошо согласуются между собой и с результатами более точных аналитических методов и численных расчетов по методу Монте-Карло [66].

В приближении Брэгга — Вильямса для строго регулярного раствора имеем:

$$S^E = 0; \qquad H^E = G^E = Nx_1x_2zw_{12}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{zw_{12}}{kT} x_2^2; \qquad \ln \gamma_2 = \frac{zw_{12}}{kT} x_1^2$$

где S^E, H^E, G^E — избыточные энтропия, энтальпия и энергия Гиббса; γ_i — коэффициент активности i-го компонента ($i=1,2$).

При температурах $T<T_{кр}=zw_{12}/2k$ в системе с $w_{12}>0$ имеется область расслаивания. Согласно квазихимическому приближению избыточная энтропия — небольшая отрицательная величина; удовлетворительно описать энтропийные изменения в реальных растворах в рамках этого приближения, однако, не удается. Для улучшения описания энтропийных характеристик и температурной зависимости термодинамических функций раствора величину $2w_{12}$ рассматривают иногда как изменение свободной (а не потенциальной) энергии в процессе замены пар (6). Считая эту величину функцией температуры, вводят в уравнения теории строго регулярных растворов второй параметр $\partial w_{12}/\partial T$, связанный с изменением энтропии в процессе (6). В этом случае параметр w_{12} выступает не как молекулярный, а как полуфеноменологический. Однако, по существу, полуфеноменологическим его считают во всех вариантах теории строго регулярных растворов, оценивая не на основе потенциала межмолекулярного взаимодействия, а путем варьирования — так, чтобы рассчитанные теоретически термодинамические функции совпали с экспериментальными. Использование подгоночных энергетических параметров — общий недостаток упрощенных решеточных моделей.

Теорию строго регулярных растворов применяли не только к бинарным, но и к многокомпонентным системам. В частности, тройные системы рассматривали в квазихимическом приближении [67]. Анализ различных приближенных методов для решеточной модели многокомпонентной системы проведен с помощью корреляционных функций в работах [68, 69]. Для описания фазовых переходов жидкость — жидкость особый интерес представляют модели декорированной решетки, позволяющие перенести на тройную систему результаты, которые получены для модели Изинга, и для этой модели являются практически точными [21, 22] (приближенные методы, как отмечалось, могут сильно исказить описание, особенно в критической области). Те же формулы, что и для трехкомпонентного раствора без вакансий, справедливы для бинарного решеточного газа, образованного частицами двух видов и дырками. Модель декорированной решетки использовали для описания фазового перехода жидкость — пар в такой системе [24].

Для описания термодинамических свойств расплавов применяют модель «окруженного атома» [70, 71], которая отличается от модели строго регулярного раствора методом оценки энергии систем, а также тем, что может быть учтена зависимость колебательной статистической суммы атома от окружения. Предложены решеточные модели, учитывающие многочастичные неаддитивные взаимодействия [69, 72].

Развитие ячеечных моделей растворов началось в 50-е годы в работах Пригожина с сотр., распространивших теорию ЛДД на бинарные смеси. Исследования в этой области, приведшие к созданию моделей «усредненного потенциала», обобщены в работах [60, 73]. Рассмотрение относится к системе, в которой потенциал взаимодействия для всех пар молекул имеет одну и ту же форму:

$$u_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}\varphi(r/\sigma_{ij}) \tag{14}$$

[допустим, это потенциал (10)], так что чистые компоненты подчиняются закону соответственных состояний. Вариант теории,

который ее авторы определили как грубый, отвечает так называемому одножидкостному приближению [74]. В этом варианте составляющие термодинамических функций раствора, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями, приравниваются соответствующим функциям гипотетической жидкости, в которой потенциал имеет форму (14), но представляет собой результат усреднения по составу. В приближении беспорядочного смешения, на котором строится теория усредненного потенциала, имеем:

$$\langle u \rangle = \sum_{i,j} x_i x_j u_{ij}; \qquad \langle u \rangle = \langle \varepsilon \rangle \, \varphi \, (r/\langle \sigma \rangle) \tag{15}$$

Второй (усовершенствованный) вариант теории отвечает двухжидкостному приближению. Вводятся два типа ячеек — для каждого из компонентов, и термодинамические функции раствора представляют как комбинации функций двух жидкостей с потенциалами вида (15), но с различными параметрами $\langle \varepsilon_i \rangle$ и $\langle \sigma_i \rangle$ для $i=1,2$. Избыточные термодинамические функции раствора выражают через термодинамические функции чистой жидкости и параметры различия в характеристиках ε_{ii} и σ_{ii} для $i=1,2$.

Теория усредненного потенциала позволяет описать широкий диапазон избыточных термодинамических функций, включая S^E и V^E. Качественно она дает верные предсказания для смесей простых жидкостей, хотя количественные различия между рассчитанными и экспериментальными значениями велики (для исследованных в работе [60] систем в среднем вдвое). В большой степени эти различия, по-видимому, обусловлены неточностью используемых в теории комбинационных правил Лорентца — Бертло для параметров смешанного взаимодействия (проблема описания смешанных взаимодействий возникает и в строгих теориях). Учет отклонений от правила среднего геометрического в виде

$$\varepsilon_{12} = (1 - k_{12})\,(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$$

заметно улучшает результаты расчетов [73, 75].

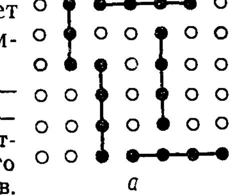
Предложена формулировка теории свободного объема на основе метода моментов Кирквуда [76], т. е. в более высоком приближении, чем беспорядочное смешение. Однако последующее развитие ячеечных моделей растворов шло в основном по пути упрощенного подхода. С помощью теории свободного объема исследовались коэффициенты активности компонентов в предельно разбавленных растворах [77].

Разработаны дырочные варианты теории свободного объема [78, 79]. Расчеты, проведенные в [78] при допущении (13) о линейной зависимости свободного объема от доли дырок, дали в среднем лучшее согласие с экспериментальными избыточными термодинамическими функциями смесей, чем теория усредненного потенциала. Очень значительные расхождения с опытом наблюдались лишь для систем, в которых молекулы компонентов сильно отличаются по размеру. Рассчитанные концентрации дырок составляли 10—20%. На основе модификации теории свободного объема с учетом дырок получены удовлетворительные результаты при расчетах свойств предельно разбавленных растворов [80].

1.4. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ МОЛЕКУЛ

В решеточных моделях молекуле отводится на решетке определенное число мест, расположение которых согласуется с размером и формой молекулы, ее гибкостью (размер и форма — «геометрические» характеристики молекулы, модельное отражение потенциала отталкивания). Система, содержащая сферические частицы разного размера (или сферические частицы и вакансии), может быть описана моделью решеточного газа с исключенными соседями, которая рассмотрена в разд. 1.3.1. Молекула-цепочка представляется линейной последовательностью сегментов, каждый из которых занимает один узел. (Молекула, состоящая из r сегментов, называется r-мером; молекула из одного сегмента, занимающая один узел, — мономером). Если молекула — жесткий стержень, узлы лежат на одной прямой; если r-мер гибкий, то его сегмент с номером $i+1$ может занять любой из узлов, соседних с i-м сегментом, за исключением узлов, занятых предыдущими сегментами (при $i \geqslant 2$ имеется по крайней мере один такой узел) — рис. 1.5. Ограниченная гибкость цепи может быть передана тем, что узлы, доступные для следующего сегмента, выбираются с учетом углов между соседними связями. Запрещая узлу быть занятым более, чем одним сегментом, модель учитывает потенциал отталкивания. Подсчет числа способов размещения молекул на решетке при заданных их геометрических характеристиках, оценка соответствующей комбинаторной энтропии составляют специфику рассматриваемой статистической задачи. Силы притяжения могут быть учтены аналогично тому, как это делается в рассмотренных ранее теориях систем из небольших сферических молекул.

Чаще всего решеточные модели применяют к изучению систем, содержащих линейные молекулы. Исследование таких систем, представляющее большое значение для теории растворов полимеров, является важным и для развития теории растворов низкомолекулярных веществ [12, 60—63, 81, 82]. Особый интерес вызывает способность частиц асим-



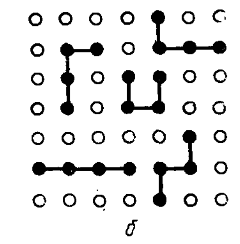


Рис. 1.5. Система мономер — тетрамер ($r=4$) на квадратной решетке. Случаи жесткого (a) и гибкого ($б$) тетрамеров.

метричной формы к ориентационному упорядочению, т. е. образованию нематической жидкокристаллической системы [83].

Статистическое рассмотрение системы, содержащей стержнеобразные частицы без притяжения, показало, что в ней при определенных условиях происходит переход от изотропной к ориентационно упорядоченной фазе [84, 85]. Таким образом, отталкивательный потенциал может обусловливать как фазовый переход типа плавления, рассмотренный в предыдущем разделе для твердых сфер (переход от пространственно упорядоченной системы к системе без дальнего порядка в расположениях центров масс), так и ориентационный фазовый переход, если форма молекул асимметрична. Фазовые переходы обоих типов связаны с фактором упаковки и возможны без помощи сил притяжения. Ориентационно-упорядоченная фаза, однако, только в том случае представляет нематический жидкий кристалл, если в ней отсутствует дальний порядок по координатам центров масс (в противном случае речь идет о вращательном фазовом переходе в твердом теле).

Теоретическому рассмотрению переходов от изотропной к нематической фазе посвящено очень большое число работ, многие из которых основаны на решеточной модели. Исследуются не только стрежнеобразные частицы, но и частицы другой формы (пластины, параллелепипеды и др.); изучается влияние на фазовые переходы гибкости молекул, сил межмолекулярного притяжения. Однако обсуждение этих работ выходит за рамки настоящего обзора.

Важное значение в теоретических исследованиях однокомпонентных систем имеет модель решеточного газа, образованного r-мерами и дырками (модель полностью аналогична модели бинарного раствора r-мер — мономер без вакансий). Проблема плотного заполнения решетки r-мерами является более частной, но стоит отметить, что в случае димеров на квадратной решетке получено точное решение [86—88] (при этом модель оказалась формально эквивалентной двумерной модели Изинга в нулевом поле). Достаточно строго изучены также системы плотноупакованных тримеров [89, 90] и прямолинейных r-меров [91, 92]. Все эти системы имеют ненулевую комбинаторную энтропию.

Систему мономер — димер впервые изучали Фаулер и Рашбрук в 1937 г. Дальнейшие исследования этой модели, а также моделей мономер — r-мер при произвольном r проведены рядом авторов (Миллер, Флори, Хаггинс, Орр, Эверетт, Жуховицкий) с использованием приближения Бете или несколько более грубого подхода. Обсуждение результатов этих работ содержится в монографиях [12, 62, 81]. Приближение Флори — Хаггинса дает для избыточной комбинаторной энтропии бинарной системы следующее выражение:

$$S^E_{\text{комб}} = -Nk \sum_i x_i \ln (\varphi_i/x_i) \qquad (16)$$

где $\varphi_i = x_i r_i / \sum_j x_j r_j$ — объемная доля компонента i, молекула которого занимает r_i мест в решетке; N — общее число молекул.

В приближении Гуггенгейма (иногда его называют приближением Миллера — Гуггенгейма)

$$S^E_{\text{комб}} = -Nk\left[\sum_i x_i \ln (\varphi_i/x_i) + \frac{1}{2} \sum_i x_i z q_i \ln (\theta_i/\varphi_i)\right] \qquad (17)$$

где zq_i — число узлов, являющихся ближайшими соседями молекулы i; $\theta_i = x_i q_i / \sum_j x_j q_j$ — поверхностная доля компонента i.

Для молекул — открытых цепей, к которым относилось рассмотрение Гуггенгейма

$$q_i z = r_i (z-2) + 2 \qquad (18)$$

Формулы (16) и (17) становятся эквивалентными при $q_i/r_i \longrightarrow 1$ (т. е. в случае длинных цепей и формально при $z \longrightarrow \infty$). Оба приближения объясняют наблюдаемую на опыте значительную положительную избыточную энтропию растворов высокомолекулярных веществ; их очень широко применяют в физикохимии для учета отклонений растворов от идеального поведения вследствие различий в размерах молекул. Если неидеальность раствора обусловлена только этим фактором, то $H^E = 0$ (атермический раствор); $G^E_{\text{ат}} = -TS^E_{\text{комб}}$. В общем случае $H^E \neq 0$ энергетический вклад в избыточные функции учитывается через параметр, аналогичный энергии взаимообмена. Этот вклад оценивают в приближении Брэгга — Вильямса или квазихимическом. Приближение Брэгга — Вильямса в сочетании с выражением (16) дает формулу Флори — Хаггинса для энергии Гельмгольца неатермической смеси. В случае бинарного раствора

$$G^E = NkT \sum_i x_i \ln (\varphi_i/x_i) + N\varphi_1\varphi_2 w' \sum_i x_i r_i \qquad (19)$$

где w' — энергия взаимообмена в расчете на сегмент (при $z \gg 1$ $w' = zw_{12}$, если w_{12} — энергия взаимообмена (5) в расчете на один контакт).

Формулы Гуггенгейма связывают энергетический член не с объемными, а с поверхностными долями компонентов [12].

Исследование статистики систем мономер — димер [93—96] и мономер — тример [89, 97, 98] более строгими методами показало, что формула (17), основанная на приближении Бете, а также более грубая формула (16) могут дать заметно искаженные значения $S^E_{\text{комб}}$. Наибольшие расхождения (вплоть до разного знака избыточной энтропии) обнаружены для двумерных решеток; точные методы дают при больших концентрациях димера или тримера $S^E_{\text{комб}} < 0$, тогда как согласно формуле (17) $S^E_{\text{комб}} > 0$ во всей области составов. Более удовлетворительна формула (17) в применении к трехмерным решеткам, особенно плотным. Так, для системы мономер — димер на гранецентрированной решетке значения $S^E_{\text{комб}}$, рассчитанные по этой форму-

ле, отличаются от точных не более чем на 5% [99]. Исследование диаграммного разложения для решеточного газа из жестких r-меров показало, что приближение Бете соответствует учету только полных звезд Майера [100]. Неучтенные этим приближением диаграммы могут, однако, внести значительный вклад в термодинамические функции системы при больших r [101].

Строгое рассмотрение комбинаторики систем, образованных молекулами разного размера, требует привлечения весьма сложного математического аппарата и может быть осуществлено лишь в ограниченном числе случаев. В связи с задачами практических расчетов термодинамических функций интерес к простым и универсальным зависимостям, подобным формулам (16) — (19), не ослабевает. Предложены варианты усовершенствования формулы (19) Флори — Хаггинса для растворов полимеров путем учета отклонений от беспорядочного распределения взаимных ориентаций соседних связей вследствие влияния окружения (других полимерных молекул) [102], учета неоднородности плотности сегментов в объеме, особенно значительной для разбавленных растворов полимера [103]. Область применимости выражения (19) заметно расширяется и распространяется на полимолекулярные системы, если энергетический параметр w' считать зависящим от состава [104], хотя такой способ описания следует отнести скорее к формальным, чем к модельным.

Важной проблемой является учет в комбинаторном члене особенностей структуры молекулы, ее формы. Как отмечалось, фактору формы молекулы уделяется значительное внимание в связи с проблемой ориентационных фазовых переходов. Существенно влияние этого фактора на избыточные термодинамические функции. Формулы (16) и (19) Флори — Хаггинса принимают во внимание только объем молекулы. Формула (17) Гуггенгейма включает характеристики молекулярного объема r_i и поверхности q_i, но получена она лишь для случая открытых цепей, когда справедливо соотношение (18); при этом в модели разветвленные и неразветвленные цепи с одинаковым числом атомов равноценны. Рассмотрение, аналогичное проведенному Гуггенгеймом для открытых цепей, но учитывающее замкнутые циклические структуры [105], показало, что формула (17) справедлива и в этом случае. Однако выражения для парциальных величин (и соответственно коэффициентов активности) несколько изменяются [106—108]. В общем случае эти выражения включают фактор «объемности» молекулы

$$l_i = z(r_i - q_i)/2 - (r_i - 1)$$

(для открытой цепи $l_i=0$, для цикла $l_i=1$). Формулы Гуггенгейма, модифицированные применительно к системе с произвольным соотношением между величинами r_i и q_i, называют иногда формулами Гуггенгейма — Ставермана. Комбинаторная составляющая термодинамических функций в случае циклических молекул рассмотрена также в работе [109]. Исследована решеточная модель системы с молекулами в форме параллелепипедов разного размера [110]. При использовании этой модели установлены полуэмпирические соотношения, удобные для практических расчетов [111]. Формулы, предложенные в [110, 111], для длинных открытых цепей переходят в формулу Флори — Хаггинса. Для растворов, включающих «объемные» молекулы, значение энтропии смешения оказывается промежуточным между значением, определяемым формулой Флори — Хаггинса (верхний предел), и значением энтропии смешения идеального раствора (нижний предел).

При расчетах комбинаторной составляющей избыточных термодинамических функций в связи с практическими задачами моделирования фазовых равновесий жидкость — пар и жидкость — жидкость наибольшее применение в настоящее время находит формула Гуггенгейма — Ставермана [106, 107]. В частности, она учтена в уравнениях для коэффициентов активности очень широко используемой групповой модели UNIFAC [112], а также в квазихимической групповой модели раствора [113а]. Требующиеся при расчете характеристики объема и поверхности молекул определяют обычно с помощью таблиц Бонди [114]. Модификация формулы Гуггенгейма — Ставермана, дающая лучшие результаты для смесей алканов, рассмотрена в работе [115]. Широко применяется при расчетах фазовых равновесий формула (16) Флори — Хаггинса; это приближение используют для оценки комбинаторного вклада в некоторых групповых моделях [116]. Существенную роль сыграло приближение Флори — Хаггинса в развитии полуэмпирических методов расчета коэффициентов активности на основании концепции локальных составов. Первое уравнение такого рода было предложено Вильсоном, который предположил, что уравнение Флори — Хаггинса для атермических растворов (16) отразит не только вклад в G^E, обусловленный различиями в размерах молекул, но и энергетический вклад, если вместо объемных долей φ_i подставить в уравнение локальные объемные доли, характеризующие состав раствора в окрестности молекул определенного вида [117, 118]. Общую характеристику современных полуэмпирических методов расчета фазовых равновесий и обсуждение связи этих методов с молекулярными моделями растворов можно найти в [119, 120].

Описание свойств растворов с помощью моделей Флори — Хаггинса, Гуггенгейма и др. обычно проводится в предположении, что вакансии в системе отсутствуют. Однако при учете дырок, т. е. при рассмотрении решеточного газа r-меров, возможности теории значительно расширяются. Такое рассмотрение, основанное на модели Гуггенгейма, было проведено в приближении Брэгга — Вильямса для чистых жидкостей (r-мер+вакансии) [121] и растворов (смесь r-меров+вакансии) [122]. Модель, оперирующая тремя параметрами для чистого компонента (энергия взаимодействия на сегмент, объем сегмента, число сегментов в молекуле) и дополнительно одним параметром взаимо-

действия на каждую пару компонентов раствора, позволила получить уравнение состояния, одновременно описывающее жидкую и паровую фазы, рассмотреть фазовые переходы жидкость—пар и жидкость — жидкость и др. При этом хорошие результаты были получены и для низкомолекулярных, и для высокомолекулярных веществ [123]: в частности, модель передает диаграммы растворимости с нижней критической точкой для растворов полимеров). Модификация модели и некоторые ее приложения рассмотрены в [124]. Расчеты для алканов в квазихимическом приближении дали хорошее согласие с опытом, в том числе и при групповом подходе [113].

Значительное внимание привлекают ячеечные теории систем, содержащих r-меры [60, 125]. Обзор этих теорий, называемых часто теориями уравнения состояния, в их состоянии к 1974 г. приведен в [126]. Важным параметром теорий является число внешних степеней свободы r-мера ($3c$); для линейной молекулы $3c=5$, для квазитвердой нелинейной $3c=6$; определение параметра $3c$ для реальных гибких молекул — весьма сложная задача, поэтому он нередко является подгоночным. Если сегменты r-мера взаимодействуют между собой согласно потенциалу вида (14), то r-мер подчиняется закону соответственных состояний, однако приведенные параметры зависят не только от характеристик парного потенциала, но и от величин c/q и r/q (где zq — число ближайших соседних с молекулой r-мера узлов). Различия в величинах c/q для компонентов раствора определяют так называемый структурный эффект. Этот эффект рассматривается теорией Пригожина в дополнение к комбинаторному (геометрическому), передаваемому формулой (16) для $S^E_{\text{комб}}$, и энергетическому, обусловленному различием в энергиях взаимодействия 1—1, 2—2 и 1—2. Структурный эффект, как и геометрический, присущ только r-мерам и (в отличие от геометрического, являющегося универсальным) зависит от особенностей строения молекулы и валентных сил. Наиболее заметную роль структурный эффект может играть в системах мономер — полимер.

Эффекты, аналогичные структурному, в несколько иной форме учтены в работах 60-х годов Флори с сотр. [125], а также в работе Паттерсона с сотр. [127, 128]. В последних особая роль отводится эффекту ориентационного упорядочения, учет которого позволяет, в частности, объяснить различия в термодинамических функциях растворов, содержащих различные изомеры алканов. Интересный аспект применения теории Флори [125] состоит в объяснении с ее помощью диаграмм растворимости с нижней критической точкой в системах полимер — полимер [129]. Хорошие результаты были получены при расчетах по теориям Пригожина и Флори коэффициентов активности в предельно разбавленных растворах алканов [130, 131].

Для систем из r-меров разработаны дырочные варианты ячеечной модели [126, 132—134]. С их помощью удалось получить уравнение, хорошо описывающее свойства алканов [135].

1.5. СИСТЕМЫ С ОРИЕНТАЦИОННЫМИ ЭФФЕКТАМИ И АССОЦИАЦИЕЙ

В настоящем разделе речь пойдет о системах, содержащих полярные молекулы. Специфика моделей этих систем состоит в необходимости учета зависимости потенциальной энергии от относительных ориентаций молекул. В ячеечных моделях этот учет проводится путем рассмотрения зависящих от углов потенциалов взаимодействия и нахождения равновесных конфигурационных характеристик как результата усреднения по координатам центров масс и угловым переменным. В решеточных моделях ограничиваются учетом лишь дискретного набора ориентаций молекул.

Распространение ячеечной теории ЛДД на полярные жидкости, предложенное Поплом [136], состояло в независимом рассмотрении позиционного и ориентационного вкладов в энергию Гельмгольца. Первый оценивался согласно теории неполярных жидкостей ЛДД, второй определялся для точечных диполей, фиксированных в узлах решетки, но свободно вращающихся. При оценке второго вклада могут быть использованы результаты, полученные для полярных решеточных систем в более поздних работах [137—139].

Расчеты свободного объема в случае потенциалов, зависящих от углов, проводились для жидкой воды [140—142]. Предложены методы учета ассоциации молекул в теории свободного объема [143].

Решеточные модели систем с полярными компонентами получили значительно большее распространение, чем ячеечные (работы Томпа, Мюнстера, Баркера — см. [144]). Наиболее общий метод учета ориентационных эффектов в рамках модели правильной решетки без вакансий предложен Баркером [145, 146]. Модель учитывает как молекулярные размеры, так и зависимость энергии взаимодействия от способа контактирования молекул (последнее — на основе представления о наличии у молекул контактных участков разного типа). Для системы вводится не одна энергия взаимообмена w_{ij}, а несколько, так что имеется возможность выделить способы контактирования молекул, отвечающие интенсивным взаимодействиям, например образованию водородной связи. Модель Баркера широко и успешно применяется для описания избыточных термодинамических функций бинарных растворов с ассоциированными компонентами [144—149], предсказания свойств предельно разбавленных растворов [150, 151], тройных систем [150]. Модель позволяет, в частности, описать диаграммы растворимости с нижней критической точкой [152]. Разработанный Баркером квазихимический метод учета ориентационных эффектов нашел применение в групповых моделях раствора [113, 120, 153, 154].

При оценке возможностей модели Баркера в целом следует, по-видимому, признать, что она, как и все упрощенные решеточ-

ные модели, слишком груба для описания сравнительно тонких эффектов, связанных с неспецифическими взаимодействиями, но способна отразить основные особенности ассоциированных систем, определяемые образованием сильных связей. Дискретное описание ориентаций получается в результате усреднения по некоторой области угловых переменных; при резко направленных, локализованных взаимодействиях, когда определенный узкий интервал значений угловых переменных отвечает образованию сильной связи, такое описание физически оправдано. Полуфеноменологический смысл параметров модели w_{ij} (свободных энергий взаимообмена) очевиден. Установлена связь между параметром w_{ij} для сильного взаимодействия и константой ассоциации [155]. При расчетах параметры w_{ij} являются подгоночными, определяются путем варьирования с учетом экспериментальных данных для системы.

Решеточную модель растворов с молекулами, имеющими различные контактные участки, исследовали более строгими методами, чем квазихимический. Для такой модели в работах [156—158] рассматривали концентрационные разложения термодинамических функций на основании формализма теории Майера — Мак-Миллана [40], примененного к решетке [159]. Исследовали разбавленные растворы ассоциированного компонента (спирта) в неполярном растворителе. Для модели димер (спирт) — мономер (растворитель) первые коэффициенты разложения избыточного химического потенциала спирта по мольной доле, рассчитанные точно в рамках теории Баркера [145], оказались близкими [156]. Хорошее согласие с результатами квазихимического рассмотрения получено при расчетах по методу Монте-Карло для системы мономер (A) — мономер (B) с образованием соединения AB [160]. Однако обращение к более строгим методам статистики решетки желательно при описании свойств расслаивающихся растворов, особенно в критической области, для которой, как отмечалось, квазихимическое приближение неудовлетворительно. Изучение системы с замкнутой областью расслаивания на основании модели декорированной решетки [21, 26, 161], показало, что при точном описании получается более плоская форма кривых расслаивания вблизи верхней и нижней критических точек, чем это дает квазихимическое приближение; в результате существенно изменяется ширина области расслаивания, и согласие с экспериментом оказывается лучше, чем для модели Баркера — Фока [152] (правда, модель межмолекулярных взаимодействий для декорированной решетки несколько искусственна).

Погрешности расчета по формулам Баркера для растворов r-меров при больших r определяются главным образом неточностью приближения (17) Гуггенгейма, использованного в теории. По-видимому, этим обстоятельством, а также влиянием ряда неучтенных в теории факторов, которые рассмотрены в разд. 1.4 (структурный фактор, вклад свободного объема), объясняются неудачи попыток приложения теории Баркера к растворам полимеров.

Применение более строгих методов в статистике систем с направленными взаимодействиями требует привлечения сложного математического аппарата. Такими методами исследовали решеточную статистику цепей разной длины, разветвленных и неразветвленных, образующихся при последовательной ассоциации молекул (например, спирта) [162, 163]. Изучали решеточный газ на объемно-центрированной решетке, в котором молекулы взаимодействуют равным образом с четырьмя тетраэдрически координированными соседями, так что для молекулы возможны две ориентации [164]. В системе обнаруживаем переход порядок — беспорядок; модель приближенно передает упорядоченность, которая локально существует в жидком тетрахлориде углерода.

Как уже отмечалось, особое место занимают модели воды и водных растворов. Эти модели отражают способность молекул воды вступать в четыре водородные связи (две через водород и две через кислород), что делает возможным образование тетраэдрической сетки связей [165]. Варианты предложенных структур жидкой воды, представление о которых могут дать обобщающие работы [142, 166—168], чрезвычайно разнообразны и должны быть предметом специального рассмотрения. Отметим лишь, что в наибольшей степени связаны с другими решеточными моделями те модели воды, которые исходят из представления о квазирешетке, простирающейся по всему объему флюида, и учитывают неупорядоченность структуры путем рассмотрения дырок и молекул в промежуточных положениях — полостях.

Значительное число работ посвящено последовательному изучению статистики решеточной системы (решеточного газа), в которой молекулы, имеющие участки различной полярности, способны при определенных ориентациях образовывать с соседями сильные связи. Точно решена проблема двумерного льда [169]. Развиты различные варианты трехмерных моделей на основе тетраэдрической и кубической объемно-центрированной решеток [27, 170—175]. Модели структуры воды типа решеточного газа освещены в книге [10].

1.6. ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ С ДРУГОЙ ФАЗОЙ

В молекулярно-статистических теориях поверхностных свойств жидкостей и растворов, т. е. при изучении неоднородных систем, решеточные модели играют, пожалуй, еще большую роль, чем при исследовании однородных систем. Это в значительной мере объясняется тем, что при переходе от однородных к неоднородным системам возрастает сложность задачи и, следовательно, уменьшаются возможности строгого рассмотрения. Для границы раздела жидкость — твердая фаза использование

решеточной модели физически оправдывается выраженной слоистостью структуры неоднородной части жидкости, о которой свидетельствуют, в частности, расчеты по методу Монте-Карло [176].

Специфика решеточных моделей для описания поверхностных свойств жидкостей и растворов по сравнению с рассмотренными ранее моделями однородных систем состоит в учете изменения (в направлении, нормальном к поверхности) плотности жидкости, концентрации компонентов раствора, ориентационного распределения молекул, если взаимодействия между ними нецентральные. В простейших моделях, которые называют монослойными, предполагается, что область неоднородности ограничивается лишь мономолекулярным слоем жидкости или раствора; однако общее термодинамически согласованное (удовлетворяющее адсорбционной формуле Гиббса) рассмотрение основано на многослойных моделях [177]. Модели относятся к системам с плоскими поверхностями раздела. На случай неоднородности распространяются те решеточные теории жидкостей и растворов, которые обсуждены ранее (теория свободного объема, дырочные теории, теории растворов полярных компонентов, *r*-меров и др. [12, 177—179]). Наиболее корректного описания поверхностных свойств жидкостей (как и описания их свойств в объеме) можно достичь с помощью дырочных моделей [182, 183].

Решеточные модели неоднородных растворов используют прежде всего для изучения концентрационной зависимости поверхностного натяжения, адсорбции, теплоты смачивания. Модель бинарного неоднородного строго регулярного раствора исследовали в монослойном и многослойном [177, 185, 186] вариантах на основании приближений Брэгга — Вильямса и квазихимического (работы Гуггенгейма, Эверетта, Оно, Жуховицкого и др. [177, 184—186]). Проведены расчеты для многокомпонентного строго регулярного раствора [187] и монослойной модели «окруженного атома» в применении к бинарным и тройным системам [188, 189].

Интенсивно ведется начатое в 50-е годы Пригожиным, Куратом и др. исследование статистики неоднородных растворов мономер — *r*-мер. Практически точные результаты получены для неоднородных растворов мономер — димер [190]. Детально исследованы в приближении беспорядочного смешения многослойные модели растворов мономер — *r*-мер при $r=2$, 3, 4 [191, 192]. Адсорбцию из растворов гибких полимеров исследовали в приближении, близком к приближению Флори — Хаггинса [193, 194], и с помощью матричного метода [195]. Изучена также статистика молекул — жестких стержней — вблизи поверхности [196, 197]. В применении к исследованиям поверхностных свойств аморфных полимеров развита теория существенных структур [198].

Решеточная модель неоднородных растворов, включающих полярные компоненты, развита в [181, 199—201]. Она представляет собой обобщение для неоднородного случая решеточной модели Баркера [145] и позволяет, в частности, описать поверхностные свойства растворов мономер — *r*-мер, где звенья *r*-мера могут быть произвольного типа и иметь полярные группы.

Для расчета поверхностного натяжения жидкости на границе с паром или другой жидкой фазой перспективно сочетание решеточной модели однородных систем, описывающей обе контактирующие фазы, с теорией неоднородных систем, развитой в [202], где рассматривается разложение энергии Гельмгольца по плотности и ее производным. Такой подход с применением сформулированной в [121] дырочной теории однородных флюидов позволил развить метод расчета поверхностного натяжения неполярных и слабополярных жидкостей на границе с паром [203]. Хорошие результаты при этом были получены, в частности, и для полимерных расплавов.

* *
*

Изложенный выше материал затрагивает различные аспекты применения решеточных моделей жидкостей и растворов. Он не претендует на то, чтобы служить детальным обзором работ в данной области, но дает общее представление о задачах, решаемых с помощью теорий, об объектах и методах исследования, некоторых важных результатах и их приложениях. Не повторяя ранее высказанных суждений о месте решеточных теорий в современной физической химии, подчеркнем еще раз, что их роль отнюдь не ограничивается историческими заслугами в развитии представлений о жидком состоянии и растворах. Несмотря на интенсивное развитие строгих методов, решеточные модели сохраняют свое значение для исследования плотных систем. В особенности следует отметить роль этих моделей в изучении сложных объектов (растворы полимеров, ассоциированные системы, жидкие кристаллы и др.) и в развитии полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств в практических целях.

1.7. ЛИТЕРАТУРА

1. **Френкель Я. И.** Кинетическая теория жидкостей. М. — Л., Изд. АН СССР, 1945. 424 с.
2. **Фишер И. З.** Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961. 280 с.
3. **Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ./ /Под ред. Е. В. Ступоченко. М., ИЛ, 1961. 929 с.
4. **Хилл Т.** Статистическая механика. Пер. с англ./Под ред. С. В. Тябликова. М., ИЛ, 1960. 486 с.
5. **Barker J. A.** Lattice theories of liquid state. Oxford etc., Pergamon Press, 1963. 133 p.
6. **Onsager L.** — Phys. Rev., 1944, v. 65, p. 117—149.
7. **Domb C.** — Adv. Phys., 1960, v. 9, p. 150—361.
8. **Domb C.** — In: Phase transitions and critical phenomena./Ed. by C. Domb, M. S. Green. London — New York, Academic Press, 1974, v. 3, p. 357—484.
9. **Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М.** Устойчивость и фазо-

вые переходы. Пер. с англ. М., Мир, 1973. 374 с.
10. **Шулепов Ю. В., Аксененко Е. В.** Решеточный газ. Киев, Наукова Думка, 1981. 268 с.
11. **Монтролл Э. В.** — В кн.: Прикладная комбинаторная математика. Под ред. Э. Беккенбаха. Пер. с англ./Под ред. М. Д. Деза. М., Мир, 1968, с. 9—60.
12. **Guggenheim E. A.** Mixtures. Oxford, Clarendon Press, 1952. 270 p.
13. **Bethe H. A.** — Proc. Roy. Soc. A., 1935, v. 150, p. 552—575.
14. **Синай Я. Г.** Теория фазовых переходов. М., Наука, 1980. 208 с.
15. **Стэнли Г.** Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ./Под ред. С. В. Вонсовского. М., Мир, 1973. 419 с.
16. **Thompson C. J.** — Contemp. Phys., 1978, v. 19, p. 203—224.
17. **Yang C. N., Lee T. D.** — Phys. Rev., 1952, v. 87, p. 404—409.
18. **Паташинский А. З., Покровский В. Л.** Флуктуационная теория фазовых переходов. М., Наука, 1975. 255 с.
19. **Barber M. N.** — J. Phys. A, 1979, v. 12, p. 679—688.
20. **Fisher M. E.** — Phys. Rev., 1958, v. 113, p. 969—981.
21. **Wheeler J. C.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1977, v. 28, p. 411—443.
22. **Widom B.** — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 3324—3333.
23. **Bartis J. T., Hall C. K.** — Physica (Utrecht), 1975, v. 78, p. 1—21.
24. **Andersen G. R., Wheeler J. C.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1326—1336.
25. **Clark R. K., Neece G. A.** — Ibid., 1968, v. 48, p. 2575—2582.
26. **Wheeler J. C.** — Ibid., 1975, v. 62, p. 433—439.
27. **Bell G. M., Sallouta H. A.** — Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 1621—1637.
28. **Sallouta H. A., Bell G. M.** — Ibid., 1976, v. 32, p. 839—855.
29. **Eyring H., Hirschfelder J. O.** — J. Phys. Chem., 1937, v. 41, p. 249—257.
30. **Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F.** — Proc. Roy. Soc. A, 1937, v. 163, p. 53—70.
31. **Wentorf R. H. e. a.** — J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1484—1500.
32. **Kirkwood J.** — Ibid., 1950, v. 18, p. 380—382.
33. **Dahler J. S., Hirschfelder J. O.** — Ibid., 1960, v. 32, p. 330—349.
34. **Barker J. A.** — Ibid., 1966, v. 44, p. 4212—4215.
35. **Barker J. A.** — Ibid., 1975, v. 63, p. 632—637.
36. **Henderson D.** — Ibid., 1962, v. 37, p. 631—635.
37. **Баталин О. Ю., Товбин Ю. К., Федянин З. К.** — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 3020—3023.
38. **Гуриков Ю. В.** — Там же, с. 2040—2048.
39. **Jhon M. S., Eyring H.** — In: Physical Chemistry. An advanced treatise. Ed. by D. Henderson. New York, Academic Press, 1971, v. 8a, p. 335—375.
40. **Майер Дж., Гепперт-Майер М.** Статистическая механика. Пер. с англ./Под ред. Д. Н. Зубарева. 2-е изд. М., Мир, 1980. 544 с.
41. **de Boer J.** — Physica, 1954, v. 20, p. 655—664.
42. **Rudd W. G. e. a.** — J. Chem. Phys., 1969, v. 49, p. 4857—4863.
43. **Cowley E. R., Barker J. A.** — Ibid., 1980, v. 73, p. 3452—3455.
44. **Adams D. J., Matheson A. J.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 1536—1546.
45. **Vörtler H.-L., Heybey J., Haberlandt R.** — Physica A, 1979, v. 99, p. 217—236.
46. **Baer S.** — Ibid., 1977, v. 87, p. 569—583.
47. **Евсеев А. М., Воронин Г. Ф.** Термодинамика и структура металлических сплавов. М., Изд-во МГУ, 1966. 210 с.
48. **Medvedev N. N., Naberukhin Yu.** — Phys. Chem. Liq., 1977, v. 6, p. 137—148.
49. **Mermin N. D.** — Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 169—172; 957—959.
50. **Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F.** — Proc. Roy. Soc. A, 1939, v. 169, p. 317—338, v. 170, p. 464—484.
51. **Mori H., Okamoto H., Isa S.** — Physica, 1974, v. 73, p. 237—247.
52. **Lajzerowicz J., Sivardiere J.** — Phys. Rev. A, 1975, v. 11, p. 2079—2089.
53. **Imry Y., Schwartz M.** — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 2946—2951.
54. **Rünnels L. K.** — In: Phase transitions and critical phenomena./ /Ed. by C. Domb, M. S. Green. London — New York, Academic Press, 1972, v. 2, p. 305—328 (a); Collins R. — Ibid., p. 271—303 (б).
55. **Orban J., Van Craen J., Bellemans A.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1778—1783.
56. **O'Reilly D. E.** — Phys. Rev. A, 1977, v. 15, p. 1198—1210.
57. **Протасов Л. Д.** — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 1696—1700.
58. **Tung Tsang, Hwa T. Tang** — Phys. Rev. A, 1978, v. 18, p. 2315—2320.
59. **Хайрутдинов К. А.** — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 1677—1681.
60. **Prigogine I.** The molecular theory of solutions. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1957. 448 p.
61. **Пригожин И., Дефэй Р.** Химическая термодинамика. Пер. с англ./Под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск, Наука, 1966. 510 с.
62. **Шахпаронов М. И.** Введение в молекулярную теорию растворов. М., ГИТТЛ, 1956. 508 с.
63. **Смирнова В. А.** Методы статистической термодинамики в физической химии. М., Высшая школа, 1973. 480 с.
64. **Prigogine I., Mathot-Saroles L., van Hove L.** — Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, p. 485—492.
65. **Mc Lellan R. B.** — Mater. Sci. Eng., 1972, v. 9, p. 121—140.
66. **Пиотровская Е. М., Смирнова Н. А.** — Вестн. Ленингр. ун-та, 1975, № 4, с. 99—106.
67. **Hagemark K. J.** — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2596—2599.
68. **Товбин Ю. К.** — ЖФХ, 1981, т. 55, с. 273—283.
69. **Bruce Taggert G.** — Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 2845—2904.
70. **Hicter P. e. a.** — J. chim. phys., 1967, v. 64, p. 261—272.
71. **Баталин Г. И., Белобородов Е. А.** — В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, Наукова думка, 1976, с. 61—70.
72. **Цыкало А. Л.** — В кн.: Уравнение состояния плотных газов и жидкостей. Под ред. И. И. Новикова. М., Наука, 1975, с. 217—234.
73. **Bellemans A., Mathot V., Simon M.** — In: Adv. Chem. Phys. Ed. by I. Prigogine. London etc., Intersci Publ., 1967, v. 11, p. 117—155.
74. **Scott R. L.** — J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 193—205.
75. **Eckert C. A., Renon H., Prausnitz J. M.** — Ind. Eng. Chem. Fundam., 1967, p. 58—67.
76. **Salsburg Z. W., Kirkwood J. G.** — J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1538—1543.
77. **Степанов В. М. и др.** — ЖФХ, 1970, т. 44, с. 445—451.
78. **Hlavaty K.** — Coll. Czech. Chem. Communs., 1970, v. 35, p. 3666—3677.
79. **Diaz Pena M., Lombardero M., Sainz M. A.** — An. fis. Red Soc. esp. fis. y quim., 1973, v. 69, p. 135—141.
80. **Девятых Г. Г. и др.** — В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. Под ред. Г. Г. Девятых. М., Наука, 1976, с. 5—32.
81. **Miller A. R.** The theory of solutions of high polymers. Oxford, Clarendon Press., 1948. 118 p.
82. **Flory P. J.** Principles of polymer chemistry. Ithaca — New York, Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.
83. **Де Жен П.** Физика жидких кристаллов. Пер. с англ./Под ред. А. С. Сонина. М., Мир, 1977. 480 с.
84. **Onsager L.** — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, p. 627—659.
85. **Flory P. J., Ronca G.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 54, p. 289—310; 311—330.
86. **Temperley H. N. V., Fisher M. E.** — Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 1061—1063.
87. **Kasteleyn P. W.** — Physica, 1961, v. 27, p. 1209—1225.
88. **Fisher M. E.** — Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1664—1672.
89. **Van Craen J.** — Physica, 1970, v. 49, p. 558—564.
90. **Van Craen J.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2591—2596.
91. **Гагунашвили Н. Д., Приезжев В. Б.** — Теор. и математ. физика, 1979, т. 39, с. 347—352.
92. **Priezzhev V. B.** — J. Phys. A, 1979, v. 12, p. 2131—2139.
93. **Nagle J. F.** — Phys. Rev., 1966, v. 152, p. 190—197.
94. **Gaunt D. S.** — Ibid., 1969, v. 179, p. 174—186.
95. **Baxter R. J.** — J. Math. Phys., 1968, v. 9, p. 650—654.
96. **Heilman O. L., Lieb E. H.** — Commun. Math. Phys., 1972, v. 25, p. 190—232.

97. **Kaye R. D., Burley D. M.** — Physica A, 1977, v. 87, p. 499—514.
98. **Van Craen J., Bellemans A.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2041—2048.
99. **Van Craen J., Bellemans A.** — Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 1971, v. 19, p. 45—47.
100. **Stecki J., Bellemans A.** — Ibid., p. 867—873.
101. **Zwanzig R.** — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1714—1721.
102. **Huggins M. C.** — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1255—1259.
103. **Koningsveld R. e. a.** — Macromolecules, 1974, v. 7, p. 73—79.
104. **Koningsveld R., Kleintjens L. A.** — J. Polymer Sci., Polymer. Symp., 1977, N 61, p. 221—249.
105. **Staverman A. J.** — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1950, v. 69, p. 163—174.
106. **Abrams D. S., Praunsnitz J. M.** — AIChE Journ., 1975, v. 21, p. 116—118.
107. **Vera J. H., Sayegh S. G., Ratcliff G. A.** — Fluid Phase Equilibria, 1977, v. 1, p. 113—135.
108. **Sayegh S. G., Vera J. H.** — Chem. Eng. J., 1980, v. 19, p. 1—10.
109. **Brzostowski W.** — Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 1963, v. 11, p. 407—415.
110. **Lichtenthaler R. N., Abrams D. S., Prausnitz J. M.** — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3071—3080.
111. **Donohue M. D., Prausnitz J. M.** — Can. J. Chem., 1975, v. 53, p. 1586—1592.
112. **Fredenslund Aa., Jones R. L., Prausnitz J. M.** — AIChE Journ., 1975, v. 21, p. 1086—1099.
113. **Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М., Куранов Г. Л.** VI Менделеевская дискуссия «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне». Харьков, октябрь 1983 г. Тезисы докладов. Ч. I, с. 58. **Викторов А. И., Смирнова Н. А.** — То же, с. 57.
114. **Bondi A. A.** Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. New York, Wiley a. Sons, 1968. 502 p.
115. **Kikic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund A.** — Can. J. Chem. Eng., 1980, v. 58, p. 253—258.
116. **Wilson G. M., Deal C. H.** — Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1962, v. 1, p. 20—23.
117. **Wilson G. M.** — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 127—130.
118. **Праузнитц Дж. М. и др.** Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. Пер. с англ./Под ред. В. М. Платонова М., Химия, 1971. 215 с.
119. **Смирнова Н. А., Пукинский И. Б.** — В кн.: Математические проблемы химической термодинамики. Под ред. В. А. Михайлова и Г. А. Коковкина. Новосибирск, Наука, 1980, с. 5—28.
120. **Смирнова Н. А.** — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Под ред. А. Г. Морачевского и Л. С. Лилича. Л., Изд-во ЛГУ, 1982, вып. 5, с. 87—127.
121. **Sanchez I. C., Lacombe R. H.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2352—2362.
122. **Lacombe R. H., Sanchez I. C.** — Ibid., p. 2568—2580.
123. **Sanchez I. C., Lacombe R. H.** — Macromolecules, 1978, v. 11, p. 1145—1156.
124. **Кутьин А. М.** — В кн.: Получение и анализ чистых веществ./Под ред. А. Д. Зорина. Горький, Изд-во Горьк. ун-та, 1979, вып. 4, с. 3—11.
125. **Orwoll R. A., Flory P. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6814—6822; 6822—6829.
126. **Curro J. G.** — J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C, 1974, v. 11, p. 321—326.
127. **Patterson D.** — J. Polymer Sci. C, 1968, N 16, p. 3379—3389.
128. **Barbe M., Patterson D.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 40—46.
129. **Mc Master L. P.** — Macromolecules, 1973, v. 6, p. 760—773.
130. **Janini G. M., Martire D. E.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans, II, 1974, v. 70, p. 837—852.
131. **Laub R. J., Martire D. E., Purnell J. H.** — Ibid., I, 1977, v. 73, p. 1686—1690.
132. **Simha R., Somcynsky T.** — Macromolecules, 1969, v. 2, p. 342.
133. **Nose T.** — Polymer J. (Japan), 1971, v. 2, p. 124—133.
134. **Simha R.** — Macromolecules, 1977, v. 10, p. 1025—1030.
135. **Jain R. K., Simha R.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2792—2796.
136. **Pople J. A.** — Proc. Roy Soc. A, 1952, v. 215, p. 67—83.
137. **Rushbrooke G. S., Stell G., Hoye J. S.** — Mol. Phys., 1973, v. 26, p. 1199—1215.
138. **Stell G., Rassaah J. C., Narang H.** — Ibid., 1974, v. 27, p. 1393—1414.
139. **Sullivan D. E., Deutsch J. M.** — Ibid., 1974, v. 28, p. 1359—1371.
140. **Weissmann M., Blum L.** — Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2605—2610.
141. **Weres O., Rice S. A.** — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8983—9002.
142. **Stillinger F. H.** — In: Adv. Chem. Physics./Ed. by I. Prigogine, S. A. Rice. New York etc., Intersci Publ., 1975, v. 31, p. 1—101.
143. **Яковлев В. Ф., Яковлев В. В.** — ЖФХ, 1979, с. 2676—2681; 2681—2685.
144. **Смирноаа Н. А.** — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Под ред. А. Г. Морачевского и Л. С. Лилича. Л., Изд-во ЛГУ, 1968, вып. 2, с. 8—42.
145. **Barker J. A.** — J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1528—1532.
146. **Barker J. A., Smith F.** — Ibid., 1954, v. 22, p. 375—380.
147. **Смирнова Н. А., Алексеева М. В., Морачевский А. Г.** — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 2782—2785.
148. **Sühnel K. e. a.** — Chem. Technol., 1977, Bd. 29, s. 505—508.
149. **Goates J. R. e. a.** — J. Chem. Therm., 1980, v. 12, p. 447—458.
150. **Смирнова Н. А.** — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Под ред. А. Г. Морачевского и Л. С. Лилича. Л., Изд-во ЛГУ, 1977, вып. 4, с. 100—117.
151. **Dohnal V., Holub R., Pick J.** — Coll. Czech. Chem. Communs, 1979, v. 44, p. 1841—1851.
152. **Barker J. A., Fock W.** — Disc. Faraday Soc., 1953, N 15, p. 188—195.
153. **Nitta T. e. a.** — AIChE Journ., 1977, v. 23, p. 144—160.
154. **Kehiaian H. V., Grolier J.-P. E., Benson G. C.** — J. chim. phys., 1978, v. 75, p. 1031—1048.
155. **Смирнова Н. А.** — Теор. и эксп. химия, 1979, т. 10, с. 781—786.
156. **Dudowicz J., Stecki J.** — Roszikì Chemii. Ann. Soc. Chim. Polon., 1974, v. 48, p. 849—855.
157. **Dudowicz J.** — Phys. Chem. Liq., 1979, v. 9, p. 67—80.
158. **Dudowicz J., Stecki J., Poniewierski A.** — Ibid., 1979, v. 9, p. 81—98.
159. **Rushbrooke G. S., Scoins H. T., Wakefield A.** — Disc. Faraday Soc., 1953, N 15, p. 57—65.
160. **Пиотровская Е. М., Смирнова Н. А.** — Вести. Ленингр. ун-та, 1975, № 4, с. 99—106.
161. **Andersen G. R., Wheeler J. C.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2082—2088.
162. **Abraham D. B., Heilman O. J.** — J. Stat. Phys., 1972, v. 4, p. 15—41.
163. **Abraham D. B., Heilman O. J.** — Ibid., 1975, v. 13, p. 461—472.
164. **Dugherty A. M., Huckaby D. A.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 875—879.
165. **Bernal J. D., Fowler R. H.** — Ibid., 1933, v. 1, p. 515—548.
166. **Самойлов О. Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
167. **Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. Пер. с англ./Под ред. В. В. Богородского. Л., Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
168. **Davis C. M., Jarzynski J.** — In: Water and aqueous solutions./Ed. by R. A. Horne. New York, Intersciens Publ., 1972, p. 377—423.
169. **Lieb E. H., Wu F. Y.** — In: Phase transitions and critical phenomena./Ed. by C. Domb, M. S. Green. London etc. Academic Press, 1972, v. 1, p. 331—490.
170. **Bell G. M., Lavis D. A.** — J. Phys. A, 1970, v. 3, p. 427—441; 568—581.
171. **Lavis D. A.** — Ibid., 1976, v. 9, p. 2077—2095.
172. **Bell G. M.** — J. Phys. C, 1972, v. 9, p. 889—906.
173. **Fleming P. D., Gibbs J. H.** — J. Stat. Phys., 1974, v. 10, p. 157—173.
174. **Bell G. M., Salt D. W.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 76—86.
175. **Heilman O. J., Huckaby D. A.** — J. Stat. Phys., 1979, v. 20, p. 371—383.

176. **Rowley L. A., Nicholson D., Parsonage N. G.** — Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 365—387.
177. **Оно С., Кондо С.** Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Пер. с англ./ /Под ред. И. З. Фишера. М., ИЛ, 1963. 292 с.
178. **Defay R. e. a.** Surface tension and adsorption. New York, Wilea. Sans, 1966. 432 p.
179. **Everett D. H.** — Specialist Periodical Report Colloid Science, Chem. Soc., London, 1973, v. 1, p. 49—102.
180. **Ash S. G.** Specialist Periodical Report Colloid Science, Chem. Soc., London, 1973, v. 1, p. 103—122.
181. **Smirnova N. A.** — Fluid Phase Equilibria, 1978, v. 2, p. 1—25.
182. **Kurata M.** — Busseiron Kenkyu, 1951, v. 39, p. 77—86.
183. **Федянин В. К.** — В кн.: Поверхностные явления в жидкостях/ /Под ред. А. И. Русанова. Л., Изд-во ЛГУ, 1975, с. 232—239.
184. **Nagy L. Gy., Schay G.** — Acta Chim. Hung., 1963, v. 39, p. 365—390.
185. **Lane J. E.** — Austr. J. Chem., 1968, v. 21, p. 827—851.
186. **Авраменко В. А., Глущенко В. Ю., Хабалов В. В.** — В кн.: 100 лет теории капиллярности Гиббса/ /Под ред. А. И. Русанова. Л., Изд-во ЛГУ, 1978, с. 11—12.
187. **Пиотровская Е. М., Смирнова Н. А.** — Коллоидн. ж., 1979, т. 41, с. 1134—1140.
188. **Joud J. C. e. a.** — J. chim. phys., 1972, v. 69, p. 131—141.
189. **Joud J. C. e. a.** — Ibid., 1974, v. 71, p. 1113—1122.
190. **Bellemans A.** — J. Coll. Interface Sci., 1977, v. 58, p. 521—527.
191. **Ash S. G., Everett D. H., Findenegg G. H.** — Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2645—2666.
192. **Ash S. G., Everett D. H., Findenegg G. H.** — Ibid., 1970, v. 66, p. 708—722.
193. **Roe R. J.** — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4192—4207.
194. **Helfand E.** — Ibid., 1975, v. 63, p. 2192—2198.
195. **Scheutjens J. M. H., Fleer G. J.** — J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 178—190.
196. **Di Marzio E. A.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1160—1169.
197. **Бегляров Э. М., Дозоров В. А., Пугачевич И. П.** — ЖФХ, 1981, т. 35, с. 524—525.
198. **Oh Y., Jhon M. Sh.** — J. Coll. Interface Sci., 1980, v. 73, p. 467—474.
199. **Смирнова Н. А.** — Коллоидн. ж., 1973, т. 35, с. 1090—1099.
200. **Смирнова Н. А.** — Там же, 1980, т. 42, с. 84—90.
201. **Смирнова Н. А., Бродская Е. Н.** — Там же, 1974, т. 36, с. 63—70.
202. **Cahn J. W., Hilliard J. E.** — J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 258—267.
203. **Poser C. I., Sanchez I. C.** — J. Coll. Interface Sci., 1979, v. 69, p. 539—548.

LATTICE THEORIES OF LIQUIDS AND SOLUTIONS

N. A. Smirnova

Summary

Lattice theories dealing with equilibrium properties of molecular liquids and solutions are reviewed. Lattice gas models, cell models, hole models etc. are considered for systems of various chemical nature and with different types of intermolecular interactions. Systems with central interactions formed by small similar-sized molecules, systems composed of molecules of different size and form and systems with orientational effects and association are included. The problems of lattice statistics, physical adequacy of the models, applications and significance of the models for practical calculations are discussed. Among other results the capability of the models to give some structural information and to describe liquid—vapour and liquid—solid phase transitions is estimated. A special part of the paper is devoted to lattice models for the surface region of liquids and solutions. A historical background for the lattice theories and the modern state of the problem are considered.

УДК 532.74:546.212

2. СТРУКТУРА ВОДЫ

Г. Г. Маленков

Институт физической химии АН СССР

Благодаря успехам структурной кристаллографии, квантовой химии, развитию и усовершенствованию разнообразных экспериментальных методов — колебательной и ядерной спектроскопии, нейтронографии, — широкому применению конформационного анализа и численного моделирования в настоящее время накоплена огромная информация о строении вещества на атомно-молекулярном уровне. Без использования этой информации уже невозможен существенный прогресс в понимании природы и механизмов физико-химических процессов.

Ярким примером благотворного влияния структурных представлений на развитие науки служит появление новой области знания — молекулярной биологии, стимулированное в результате установления строения биополимеров (нуклеиновых кислот и белков).

В последние десятилетия словосочетание «структура воды» очень часто употребляется в публикациях, посвященных самым разным областям естествознания — неорганической, органической и физической химии, молекулярной физике, молекулярной биологии, биофизике, геохимии. Относительно объекта это неудивительно, так как вода — самая распространенная на Земле жидкость, играющая определяющую роль в разнообразных процессах, происходящих в неживой и живой природе. Удивительно, что даже в работах, относящихся к одной области знаний, в понятие «структура воды» разные исследователи вкладывают разный смысл.

Автор предлагаемого обзора, кристаллограф по образованию, предпочитает использовать понятие «структура воды» в том смысле, в котором понятие «структура кристалла» применяют в кристаллографии. «Структура кристалла — конкретное расположение в пространстве составляющих его частиц — атомов, ионов» (**Бокий Г. Б.** Кристаллохимия. М., Наука, 1971, с. 120). В настоящее время скептицизм в отношении возможности плодотворного применения кристаллографических подходов к изучению строения нерегулярных непериодических систем — жидкостей, аморфных тел, — характерный для времени появления пионерских работ Дж. Бернала и его учеников (конец 50-х—60-е годы), в значительной степени преодолен (см., например, [83]). Более того, сегодня наука о структуре нерегулярных объектов

не только заимствует из кристаллографии методы и подходы к описанию структур, но и создает свои с использованием, в частности, геометрических и топологических идей (многогранники Вороного, теория графов, теория перколяции и т. д.). Наблюдается и обратная связь — эти подходы часто оказываются полезными и для кристаллографии. Исследования структуры воды — вещества, многие свойства которого столь необычны, сыграли не последнюю роль в разработке методов изучения структуры неупорядоченных объектов.

В истории изучения структуры жидкой воды можно выделить три этапа.

1. Конец XIX в. — 1933 г. Предлагались различные модели, где вода рассматривалась как смесь небольших ассоциатов разного состава. Конкретное строение этих ассоциатов не обсуждалось, поэтому эти модели, собственно говоря, еще не структурные.

2. 1933 г. — конец 60-х годов. После установления структуры льда и некоторых кристаллогидратов выяснились основные черты кристаллохимии воды. Первая модель жидкой воды, в которой учитываются эти закономерности, сформулирована в 1933 г. Берналом и Фаулером. В течение последующих тридцати с лишним лет предложено большое число моделей, которые уже можно назвать структурными, так как в них постулируется «конкретное расположение частиц». Эти модели можно разбить на три группы: а) кластерные, предполагающие наличие в воде двух различающихся по свойствам микрофаз; по крайней мере в одной из них молекулы соединены водородными связями; б) клатратные, постулирующие существование в воде непрерывного каркаса из молекул воды, соединенных водородными связями, содержащего пустоты, в которых располагаются дополнительные молекулы воды; в) континуальные, предполагающие существование непрерывного каркаса из молекул воды, которые соединены водородными связями, искривленными в различной степени; в каркасе не содержится участков другой микрофазы, отсутствуют и пустотные молекулы.

3. Конец 60-х годов — настоящее время. Широко применяются методы машинного моделирования воды. На их основе с привлечением новейших экспериментальных данных и результатов квантовохимических расчетов разрабатываются подробные модели жидкой воды, являющиеся развитием континуальных моделей. Кластерные и клатратные подходы постепенно вытесняются континуальными.

Итак, вся совокупность результатов экспериментального и теоретического изучения жидкой воды, подкрепленная машинным моделированием, свидетельствует о том, что только континуальные модели в состоянии адекватно описать строение этой жидкости. Вода, по современным представлениям, — трехмерная сетка из молекул, соединенных водородными связями. Каждая молекула может образовывать до четырех водородных

связей, направленных приблизительно к вершинам правильного тетраэдра. Эта сетка существует во всем интервале температур и давлений, в котором вода находится в жидком состоянии.

Многие детали строения этой сетки уже известны, но еще больше предстоит выяснить. Одновременно с уточнением наших знаний о структуре воды совершенствуются методы ее описания. Здесь могут оказаться полезными результаты, полученные при изучении других систем, образованных неупорядоченными тетраэдрическими сетками, таких, как аморфные полупроводники, силикатные стекла и т. п. Только моделирование на ЭВМ позволяет получить достаточно полную информацию о структуре жидкости и обеспечивает возможность корректного рассмотрения этой структуры как «конкретного расположения частиц». При использовании «кристаллографических» подходов к структуре жидкостей нельзя забывать, что структуры кристаллов, определяемые дифракционными методами и рассматриваемые в курсах кристаллохимии, — это идеализированные структуры, лишенные дефектов. Положения атомов в них усреднены по отношению к колебаниям, амплитуда которых может быть значительной. На целесообразность рассмотрения колебательно-усредненных структур в жидкости впервые указывал И. З. Фишер (Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961). Авторы известной монографии [3] о структуре и свойствах воды Эйзенберг и Кауцман предложили называть такую идеализированную структуру (как жидкости, так и кристалла) V-структурой. В различных моделях жидкой воды речь идет, собственно говоря, о V-структурах. При моделировании на ЭВМ получается информация о мгновенных, или I- (по Эйзенбергу и Кауцману)-структурах. Однако в последнее время разрабатываются алгоритмы получения и описания V-структур жидкостей (преимущественно на примере воды) в численных экспериментах, что способствует созданию реалистических моделей строения воды.

Поскольку сетки из соединенных водородными связями молекул воды характерны не только для индивидуальной воды, но и для воды, содержащейся в различных объектах — растворах электролитов и неэлектролитов, в адсорбированных слоях, в микропорах цеолитов и других сорбентов, в гидратированных полимерах и т. д., информация об особенностях строения этих сеток чрезвычайно полезна для понимания многих явлений, происходящих в природе.

В данном обзоре кратко обсуждается история развития представлений о строении жидкой воды, критически рассматриваются предложенные модели и дается их классификация. Излагаются основные результаты, касающиеся структуры воды, полученные при помощи физических экспериментов и моделирования на ЭВМ. Обосновывается точка зрения, что в воде существует непрерывная трехмерная сетка из молекул, соединенных водородными связями.

СОДЕРЖАНИЕ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Работ, посвященных структуре воды, очень много, но нет необходимости рассматривать их все. Современный этап изучения структуры воды начинается с замечательной работы Бернала и Фаулера [1]. Обзор ранних представлений можно найти в книге Фрицмана [2]. Имеется ряд монографий [3—6], в которых читатель может найти подробную библиографию и критику существующих представлений о структуре воды.

Словосочетание «структура воды» часто понимают по-разному (см., например, [7]). Представляется целесообразным употреблять это понятие в том же смысле, в каком используется понятие «структура кристаллов» в кристаллографии, т. е. говорить о «конкретном расположении частиц в пространстве». Такая концепция структуры жидкости развита в оригинальной работе Наберухина [7], и автор настоящего обзора в значительной степени согласен с излагаемыми в ней взглядами.

С этой точки зрения старые модели, описанные в [2], не являются, строго говоря, структурными, так как конкретное расположение молекул в них не рассматривается. В классической статье Бернала и Фаулера [1] структура воды уподобляется структуре кварца, т. е. впервые предлагается истинно структурная модель. Эта модель была создана с использованием накопленного к тому времени материала по структурам кристаллов, содержащих воду. Хотя представление о подобии структуры жидкой воды структуре кварца в дальнейшем не подтвердилось, основная идея Бернала о существовании в воде трехмерного тетраэдрического каркаса оказалась удивительно плодотворной и была положена в основу всех современных моделей.

При использовании структурных подходов для изучения жидкостей необходимо иметь в виду, что кристаллографы обычно имеют дело с идеализированными моделями кристаллов, лишенными дефектов, и координаты атомов в которых усреднены за длительный период времени. Если рассматривать мгновенную структуру кристалла, атомы в которой смещены из средних положений в результате тепловых колебаний, то мы не обнаружим ни периодичности, ни симметрии, столь характерных для этого состояния вещества. На возможность рассмотрения идеализированных колебательно-усредненных структур жидкости указывали, например, Эйзенберг и Кауцман [3], предложившие называть такие структуры *V*-структурами. В большинстве предлагавшихся моделей жидкой воды постулируется фактически существование определенных *V*-структур в жидкой воде. Мгновенные структуры авторы [3] назвали *I*-структурами.

Авторы всех моделей жидкой воды, начиная с Бернала и Фаулера [1], в той или иной степени используют кристаллохимические данные. Поэтому, наверное, целесообразно начать наш обзор с краткого рассмотрения особенностей строения кристаллов, содержащих молекулы воды.

2.2. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВОДЫ. СТРУКТУРА МОДИФИКАЦИЙ ЛЬДА И КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗАННЫЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

В основу систематики структур кристаллов, содержащих молекулы воды, удобно положить широко используемое в кристаллохимии разделение структур на островные, цепочечные, слоистые и каркасные [8]. Для построения и анализа моделей жидкой воды наиболее ценны сведения о структурах, в которых молекулы воды образуют разветвленные системы водородных связей, т. е. в первую очередь о каркасных и в меньшей степени о слоистых и цепочечных гидратах.

Водородные связи, соединяющие молекулы воды в кристаллах, имеют следующие средние параметры: расстояние О...О равно 0,282 нм, расстояние О...Н равно 0,18 нм. Гистограммы, изображающие распределение этих расстояний, а также углов (α) О—Н...О, построенные с использованием наиболее надежных результатов рентгено- и нейтронографических исследований [9—11], показаны на рис. 2.1. Молекула воды может в двух связях выступать в качестве донора, и в двух — в качестве акцептора протона, т. е. участвовать в четырех водородных связях. Углы между направлениями связей (за направление связи примем вектор, соединяющий атомы кислорода), образуемых одной молекулой воды в среднем близки к тетраэдрическому (109,5°). Сравнительно редко в кристаллогидратах встречаются вилочковые связи, когда один из протонов молекулы воды образует водородную связь с двумя акцепторами; чаще молекула выступает в качестве донора протонов в двух связях и акцептора в одной связи.

Поскольку авторы большинства моделей, начиная с Бернала и Фаулера [1], предполагают существование трехмерного карка-

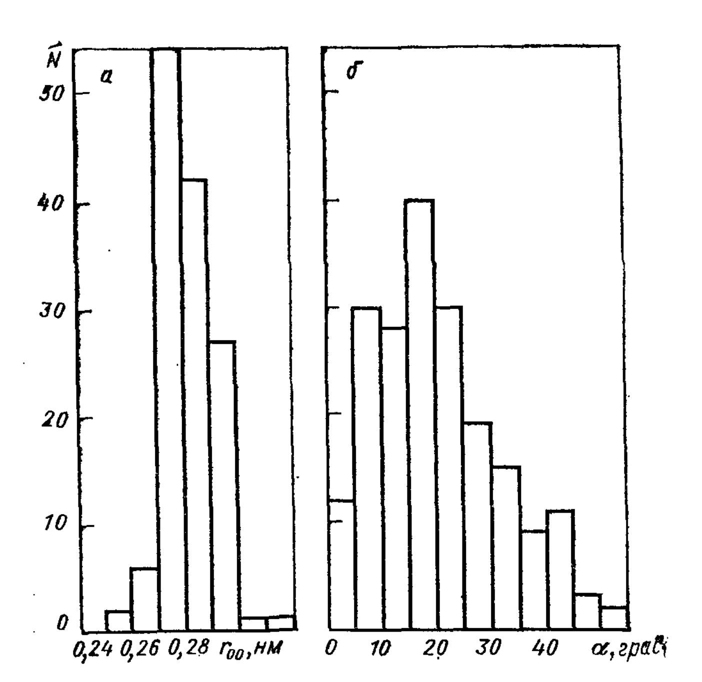


Рис. 2.1. Гистограммы распределения расстояний O...O (*а*) и распределения углов α искривления связи O—H...O (*б*) между молекулами воды в кристаллах (см. также рис. 2.7).

са из молекул или его фрагментов, полезно рассмотреть основные характеристики таких каркасов, найденные экспериментально при изучении структуры модификаций льда и клатратных гидратов. Некоторые сведения о структуре ряда каркасных гидратов приведены в табл. 2.1*. В каркасах *1* и *2* углы между водородными связями практически не отличаются от тетраэдрических, а связи прямолинейны. Каркасы *1—3* и *8—12* содержат пустоты, в которых могут разместиться молекулы воды (рис. 2.2). При этом в каркасе *1* на одну пустоту приходится две молекулы каркаса, в *2* — одна, в *8*—5,75, в *9*—5,67, в *10*—6, в *11*—4, в *12*—5,57 молекулы воды. В каркасах *8*, *9*, *11* и *12* присутствуют пустоты двух типов, различающиеся эффективным диаметром и расположением образующих их молекул. Приведенные выше числа относятся к «средней» пустоте каждого каркаса, а величины *z* (табл. 2.1) — к каждому типу пустот по отдельности.

В кубическом льде *2* системы точек, образованные центрами пустот и атомами кислорода, идентичны и сдвинуты относительно друг друга, а каждый центр пустоты окружен четырьмя бли-

* В табл. 2.1 приведены данные не о всех известных каркасах из молекул воды. В частности, сейчас расшифрованы структуры гидратов некоторых аминов, геометрия каркасов которых отличается от *11* и *12*.

Таблица 2.1. Некоторые характеристики каркасов из молекул воды в структурах модификаций льда и кристаллогидратов

Каркас	Кристалл*	Плотность каркаса, г/см³	Расстояние до вторых соседей, нм	Сведения о пустотах**		
				n	*z*	*d*
1	Гексагональный лед	0,92	0,45	12	2	0,32
2	Кубический лед	0,92	0,45	10	1	0,276
3	Лед II	1,18	0,324	12	6	0,3
4	Лед III, IX	1,15	0,347	Пустот, способных вместить молекулы воды, нет		
5	Лед V	1,26	0,328 0,346	То же »		
6	Лед VI	1,34	0,351	»		
7	Лед VII, VIII	1,65	0,33	»		
8	Клатратные гидраты I Cl_2 и C_2H_4O	0,795	0,45—0,48	20 24	23 7,67	0,38 ***
9	Клатратные гидраты II $CHCl_3$ и C_4H_8O	0,79	0,45—0,48	20 28	8,5 17	0,38 0,46
10	Гидраты $N(CH_3)_4OH$, HPF_6	0,8	0,395	24	6	0,45
11	Гидрат $(CH_3CH_2)_2NH$	0,78	0,39	32 30	5,78 13	0,52 0,49
12	Гидрат $(CH_3)_3CNH_2$	0,70	0,395	30 12	9,75 13	0,50 0,31

* Описание структур см. [2, 5, 8, 12].
** *n* — число молекул, обрамляющих пустоту; *z* — число молекул каркаса, приходящихся на одну пустоту; *d* — расстояние от центра пустоты до ближайших молекул каркаса, нм.
*** Пустота имеет форму сплюснутого эллипсоида вращения с полуосями 0,3 и 0,45 нм.

жайшими к нему молекулами каркаса, расположенными по вершинам правильного тетраэдра. Заполнение всех пустот в каркасе *2* приводит к структуре льда VII (*7*), в которой центры молекул размещены по узлам кубической объемно-центрированной

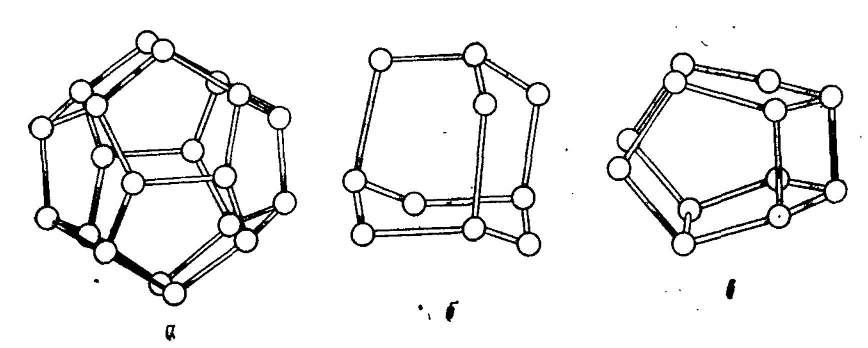


Рис. 2.2. Разные виды пустот в каркасах из молекул воды:
а — додекаэдрическая пустота (каркасы 8, 9 и др.); *б* — «алмазная» пустота (каркас 2); *в* — малая пустота (каркас 12). (Пустоту в каркасе 1 гексагонального льда см. на рис. 2.4.)

решетки. Для некоторых водных каркасов можно найти аналоги среди других кристаллов с тетраэдрической координацией. Так, в структуре гексагонального льда *1* атомы кислорода расположены так же, как атомы кремния в β-тридимите или атомы углерода в лонсдейлите. Структура кубического льда *2* аналогична структурам β-кристобалита, алмаза, сфалерита. Каркас льда III (*4*) подобен кремнекислородной постройке в одной из модификаций кремнезема — кивите, а кубооктаэдрический каркас *10* — каркасу в алюмосиликате содалите. Кубооктаэдры из кремне- и алюмокислородных тетраэдров («содалитовые фонари») — важные элементы структуры цеолитов. Углы между связями в структурах льдов V и VI сильно отличаются от тетраэдрических. При этом во льду V (*5*) тетраэдры имеют общие ребра, а в VI и VII можно выделить два каркаса, вставленные один в другой.

2.3. ИНТУИТИВНЫЕ МОДЕЛИ ЖИДКОЙ ВОДЫ

К началу 50-годов сложились три группы моделей жидкой воды: а) вода — это «суспензия» обломков льда в более плотной жидкости; б) вода — это клатратный гидрат воды, или, что то же самое, раствор внедрения (молекулы воды внедряются в пустоты, существующие в структуре льда или иного каркаса из молекул воды); в) вода — это сильно искаженный лед или иной тетраэдрический каркас. Модели первой группы будем называть кластерными, второй — клатратными и третьей — континуальными (непрерывными). Первые две группы моделей предполагают существование в воде дискретных состояний молекул, а третья — непрерывное распределение различных свойств молекул.

2.3.1. КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ

Эти модели можно условно разделить на две группы. В моделях первой группы вода считается смесью ассоциатов, состоящих из небольшого числа (n) молекул. К этой группе относятся все «доберналовские» (гидрольные) модели. Из более поздних назовем модель Ойкена [13] ($n=1\div8$) и Лентца — Хаглера — Шераги [14] ($n=1\div9$). При рассмотрении структуры и свойств ассоциатов учитывается способность молекул воды образовывать направленные водородные связи друг с другом, т. е. ассоциаты — очень маленькие фрагменты тетраэдрического каркаса.

В моделях второй группы предполагается, что в воде есть две микрофазы, свойства которых постулируются. Если размеры этих «фаз» специально не оговаривают, то предполагается, что они состоят по крайней мере из нескольких десятков молекул. Часто эти модели называют моделями двух состояний или двухструктурными. Строго говоря, эти термины неэквивалентны. Так, модель Немети и Шераги предполагает в воде существова-

ние пяти состояний молекул, но двух типов структурных образований.

Обозначив мольные объемы микрофаз через V_1 и V_2, можно написать выражение для мольного объема жидкости:

$$V = xV_1 + (1-x)V_2$$

где x — мольная доля молекул, образующих одну из «фаз».

Обычно свойства менее плотной «фазы» получают экстраполяцией соответствующих свойств льда к данной температуре, так что эта «фаза» представляет собой фрагменты льдоподобного каркаса более крупные, чем в моделях первой группы.

В табл. 2.2 приведены параметры наиболее известных и характерных моделей и сведения о строении микрофаз. Серьезным недостатком моделей I—III, предполагающих, что в более плотной «фазе» водородные связи отсутствуют, является то, что в них не учитываются поверхностные эффекты, возникающие на границе микрофаз. Поскольку размеры областей, занятых каждой микрофазой, сравнительно невелики, значительная часть молекул должна находиться на поверхности раздела и, следовательно, отличаться по свойствам от молекул внутри области. Это затруднение преодолено в модели Немети и Шераги, разделивших все молекулы на пять классов по числу водородных связей, в которых они участвуют. Образование каждой новой связи снижает потенциальную энергию системы на 2,5 кДж/моль. Молекулы с четырьмя связями находятся внутри льдоподобных кластеров, а с тремя, двумя и одной — на их поверхности. Молекулы, не участвующие в водородных связях, образуют плотную микрофазу. Средний размер кластеров при 0 °С — 90 молекул, а при 100 °С—21 молекула. При этом, как показал Хорн и др. [17], приводимая Немети и Шерагой доля плотной фазы слишком мала, чтобы картина жидкой воды, соответствующая этой модели, могла быть описана в виде айсбергов, пла-

Таблица 2.2. Параметры некоторых кластерных моделей

Модель	Авторы моделей	Доля более плотной фазы при 0 °С	Разность объемов льдоподобной и плотной «фаз», см³/моль	Строение плотной «фазы»
I	Холл [15]	0,7	8,5	Высокое координационное число; водородных связей нет
II	Гротхейм и Крог-Му [3]	0,56	2,9	
III	Вада [3]	0,58	2,8	
IV	Немети и Шерага [16]	0,46	3,6	
V	Дэвис и Литовиц [19]	0,4	7	Каждая молекула участвует в двух водородных связях
VI	Джон и др. [20]	0,2	2	Искаженный лед III

вающих в море плотной жидкости. Плотной фазы не хватает даже на мономолекулярный слой «смазки» между айсбергами. Так что модель Немети и Шераги — это, скорее, лед с отдельными расплавленными участками. Впрочем, такая картина не противоречит концепции двухструктурных моделей.

Теоретическим обоснованием моделей I—IV (см. табл. 2.2) типа «куски льда, плавающие в плотной жидкости без водородных связей», является концепция кооперативности водородных связей [18], предполагающая, что молекула, образовавшая одну водородную связь, легче образует следующие, а разрыв связи облегчает разрыв соседних. Это представление делает естественным существование в жидкой воде областей с повышенной концентрацией молекул воды, соединенных водородными связями («куски льда»), чередующихся с областями, в которых таких связей мало. Такие области быстро распадаются и переходят одна в другую. Кластеры, по Фрэнку и Вэну, «мерцают» [18].

Другим способом обойти вопрос о поверхностных эффектах является предположение о том, что в плотной фазе молекулы тоже образуют водородные связи. Дэвис и Литовиц [19] предположили, что в плотной фазе сохраняются шестичленные кольца из молекул, упакованные особым образом. При внимательном рассмотрении плотная фаза Дэвиса и Литовица оказывается дефектным льдом VII, т. е. кубическим льдом с не полностью заполненными пустотами, из которого удалена часть молекул каркаса [12]. В результате каждая молекула участвует только в двух водородных связях. Поскольку геометрически структуры рыхлой и плотной фаз в этой модели очень близки, то поверхностные эффекты могут не возникать. В модели Джона, Эйринга и др. [20] также предполагается, что в плотной фазе существуют водородные связи.

2.3.2. КЛАТРАТНЫЕ МОДЕЛИ

Будем называть клатратными любые модели, в которых предполагается размещение молекул воды в пустотах каркаса, образованного соединенными друг с другом молекулами, независимо от геометрии этого каркаса. Как уже говорилось, впервые эта идея была высказана Самойловым в 1946 г. (см. [21]). Средний мольный объем V в таких моделях следующим образом выражается через мольный объем каркаса $V_к$ и степень заполнения пустот γ:

$$V = V_к z/(zf + \gamma)$$

где f — доля мест каркаса, занятых молекулами воды (в простейшем случае $f=1$); z — число молекул каркаса при $f=1$, приходящихся на одну пустоту (для льда $z=2$).

Самойлов считал, что структура каркаса соответствует размытой тепловым движением структуре обычного (гексагонального) льда.

Позже, в 1952 г., аналогичная модель была предложена Форслиндом [22]. В 1957 г. Полинг предположил, что каркас

обладает структурой, образуемой молекулами воды в клатратных гидратах газов [23] (каркас 8 табл. 2.1). При этом, если в каждой пустоте может разместиться не более одной молекулы, $z=5{,}75$. В каркасе 8 содержатся пустоты двух типов, додекаэдрические и тетрадекаэдрические, совместная упаковка которых приводит к возникновению периодической структуры. Автор настоящего обзора в 1961 г. [24] предположил, что в воде существует чисто додекаэдрический каркас, все пустоты в котором являются додекаэдрами. Поскольку правильные додекаэдры не могут заполнить пространство без промежутков, а упаковка искаженных додекаэдров не может быть трехмерно-периодической, модель [24] не квазикристаллическая, в чем заключается основное ее отличие от модели Полинга [23]. Такая модель лучше подходит для описания неупорядоченных систем.

Другим аргументом в пользу додекаэдрического каркаса является то, что все связи между молекулами в нем носят зеркально-симметричный характер, т. е. их конфигурация такая же, как у связей между гексагональными слоями в структуре льда, а не центросимметричная, как у связей между молекулами, принадлежащими одному слою. Зеркально-симметричные связи, по расчетам Бьеррума [25], более прочны, чем центросимметричные.

Разумеется, это различие слишком невелико, чтобы появление конфигураций с центросимметричными связями стало маловероятным. Модель [24] является примером идеализированной модели, не претендующей, как и другие рассмотренные в этом разделе модели, на полное описание строения жидкой воды. Додекаэдрическая структура позднее предлагалась и для других некристаллических тетраэдрических систем — аморфного кремнезема [26] и стеклообразных полупроводников [27].

Фрэнк и Квист использовали модель Полинга для построения количественной термодинамической теории жидкой воды [28]. Согласно этим авторам, при 4 °C 18% молекул находятся в пустотах каркаса клатратных гидратов I (каркас 8 в табл. 2.1), причем преимущественно заполняются тетрадекаэдрические пустоты, способные вместить две молекулы воды. При интерпретации своей модели Фрэнк и Квист фактически предлагают компромисс между клатратным и кластерным подходами, так как в их работе указывается, что мерцающие кластеры обладают структурой клатратного гидрата с заполненными пустотами, а между такими клатратными кластерами размещаются молекулы воды, не образующие водородных связей.

Метод Фрэнка и Квиста был использован Михайловым для количественного описания модели Самойлова [29]. Другой количественный подход к клатратным моделям разработал Перрам [30]. В разных вариантах клатратной модели с льдоподобным каркасом предполагались различные соотношения объема каркаса и доли заполненных пустот. Очень серьезным аргументом в пользу модели Самойлова было то, что авторам работы [21]

удалось согласовать эту модель с рентгенографическими данными [31]. В конкретной модели, предложенной в этой работе, γ изменяется от 0,45 при $T=4\,^\circ C$ до 0,57 при 200 °C. Как будет показано ниже, в действительности рентгенографические данные противоречат такой модели.

2.3.3. КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ

Несмотря на распространенное мнение, что модели, предполагающие отсутствие в воде разделения молекул или структур на дискретные группы, значительно труднее использовать для количественного предсказания свойств жидкой воды, чем кластерные и клатратные, Поплу еще в 1951 г. [32] удалось удовлетворительно рассчитать ее термодинамические, диэлектрические свойства и функцию радиального распределения, исходя из своей континуальной модели искривленных водородных связей. За меру искривления водородных связей Попл принял угол φ, образуемый связью O—H (φ_1) или направлением неподеленной пары электронов φ_2 (совпадающим с вектором между атомом кислорода и незанятой протоном вершины тетраэдра, рис. 2.3) и отрезком, соединяющим ближайшие атомы кислорода. Попл предположил, что при искривлении водородной связи энергия взаимодействия молекул воды зависит следующим образом от $\varphi_{(1,2)}$:

$$\Delta U = k_\varphi (1 - \cos \varphi)^2$$

В своей модели Попл учитывал первичных, вторичных и третичных соседей, т. е. молекулы воды, разделенные одной, двумя и тремя водородными связями. Используя соотношения статистической механики, Попл получил удовлетворительно совпадающую с экспериментом функцию радиального распределения при $k_\varphi = 3{,}78 \cdot 10^{-19}$ Дж/рад²: число первичных соседей — 4, вторичных — 11, третичных — 22; среднее расстояние между первичными соседями при 1,5 °C составляет 0,28 нм, при 83 °C — 0,295 нм (Попл сопоставлял теоретическую функцию радиального распределения с экспериментальными данными Моргана и Уоррена, см. [21], полученными для этих температур).

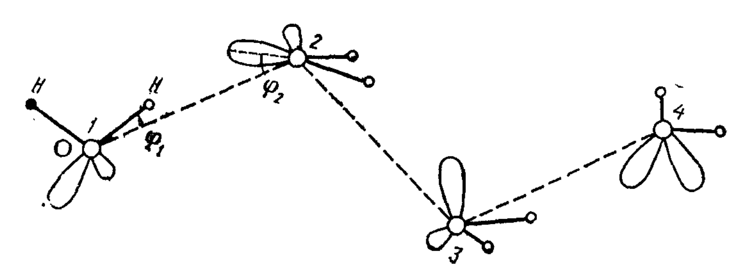


Рис. 2.3. Цепочка из молекул воды, соединенных искривленными водородными связями (в континуальных моделях). Угол φ_1 характеризует отклонение связи O—H, а φ_2 — направления неподеленной пары от связи O...O. Молекула 2 — первичный сосед молекулы 1, 3 — вторичный, 4 — третичный.)

Спустя 30 лет после выхода своей классической работы [1] Бернал вернулся к вопросу о структуре воды. Размышления о структуре жидкостей привели Бернала к представлению о том, что структура жидкости основана на иных, чем структура кристаллов, принципах, и фактически заставили его отказаться от поиска кристаллического аналога жидкой воды. В результате он пришел к континуальной модели случайной тетраэдрической сетки, которая, по существу, совпадает с моделью Попла [33].

Наиболее подробно модель случайной тетраэдрической сетки разработана в работах Ситса и Райса [34]. Применяя методику построения сетки, близкую к методике Попла, эти авторы получили очень хорошее совпадение теоретической функции радиального распределения с экспериментальной. Средний квадрат угла искривления водородных связей линейно зависит от температуры: $\overline{\varphi^2} = 211{,}6 + 1{,}33\,(T - 273)$ град², т. е. при 0 °C $\bar{\varphi} = 14^\circ$, а при 100 °C — 18,6°. Распределение φ принято гауссовым. Зависимость положения первого максимума от температуры получена из экспериментальных данных (нм):

$$R_{макс} = 0{,}2835 + 0{,}00052\,(T - 273)$$

Интересно проследить, как в модели случайной сетки получается увеличение координационного числа $N_к$ по сравнению с таковым у льда. В процессе построения трехмерной сетки, образованной искривленными и изменяющимися по длине связями, в первую координационную сферу могут попадать вторичные и даже третичные соседи. Ниже приведены средние числа N_1, N_2 и N_3 первичных, вторичных и третичных соседей, находящихся в сфере радиуса 0,33 нм вокруг избранной молекулы:

T, °C	N_1	N_2	N_3	$N_к$
10	3,85	0,262	0,337	4,45
50	3,73	0,338	0,409	4,47
90	3,59	0,405	0,479	4,47

Как видно, координационное число $N_к$ от температуры почти не зависит, хотя отдельные вклады в него зависят от нее довольно заметно. Ситс и Райс для расчета термодинамических свойств воды использовали гораздо более сложные, чем Попл, зависимости энергии от длины и степени искривления водородных связей, полученные из анализа термодинамических свойств и колебательных спектров модификаций льда и из теоретических соображений. Модель Ситса — Райса дает очень хорошее согласие с экспериментом при расчете термодинамических (в том числе изотопного эффекта давления пара) и диэлектрических свойств. Недостатком моделей Попла и Ситса — Райса является то, что они не учитывают возможность образования замкнутых колец из молекул, соединенных водородными связями.

Существование таких колец постулируется Берналом, но его модель не разработана столь подробно количественно, как модели Попла иСитса — Райса.

2.3.4. УПРОЩЕННЫЕ МОДЕЛИ

В некоторых случаях нет необходимости создавать модель, передающую все особенности моделируемой системы, а достаточно, чтобы модель отражала наиболее важные для данной задачи свойства.

В 70-е годы был предложен ряд таких упрощенных моделей жидкой воды [35—38]. Они отражают наиболее существенные в настоящее время доказанные черты ее строения — тетраэдричность и наличие направленных водородных связей. По-видимому, самая простая структура, в которой присутствуют эти свойства — дефектная структура кубического льда с частично заполненными пустотами, т. е. дефектная объемно-центрированная структура (ср. с плотной фазой модели V в табл. 2.2). Хотя в ряде моделей молекулы, находящиеся в пустотах, принимают за особое состояние, фактически, как уже говорилось, их окружение не отличается от окружения молекул, строящих каркас, и эти модели являются простыми вариантами континуальной. Авторы таких моделей не претендуют на создание детальной картины строения жидкой воды, а с помощью методов теоретической физики (например, модели решеточного газа) успешно вычисляют различные свойства жидкой воды. Необходимо отметить, что эти модели являются не слишком грубым приближением к действительности.

Для получения количественных результатов на основе упрощенных моделей, не учитывающих искривления водородных связей, можно использовать изящный аппарат теории графов. Методы этой теории, примененные в интересных работах Сырникова, позволяют, в частности, связать топологию сетки с термодинамикой системы [39].

2.3.5. КРИТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ВОДЫ

Наиболее серьезным недостатком моделей, предполагающих существование в воде дискретных состояний молекул и выделенных структур, является то, что это представление трудно согласовать с положениями статистической механики и данными о строении кристаллов, содержащих воду. Действительно, в настоящее время известно несколько десятков кристаллов, в которых молекулы воды образуют трехмерные каркасы. Термодинамические данные и теоретические соображения свидетельствуют о том, что энергия взаимодействия между молекулами воды в них различается очень мало. В большинстве этих кристаллов водородные связи в большей или меньшей степени искривлены. Путем искажения экспериментально найденных водных каркасов можно получить практически бесчисленное множество раз-

личных структур, в которых молекулы образуют трехмерную сетку. Из-за отсутствия в жидкости периодичности в ней могут существовать и тетраэдрические постройки, возникновение которых невозможно в кристаллах (простым идеализированным примером такого непериодического каркаса является додекаэдрический каркас [24]). Поскольку вероятность возникновения данной конфигурации в жидкости определяется величиной $\exp(-E/kT)$ (где E — энергия конфигурации), то совершенно непонятно, почему в воде должна предпочтительно возникать конфигурация, например, гексагонального льда, а, скажем, не кубического, если энергии этих двух каркасов различаются совсем незначительно и близки к энергиям других тетраэдрических построек.

В пользу существования в воде молекул в двух состояниях приводилось соображение о заполнении пустот льдоподобного или клатратного каркаса. Но большинство тетраэдрических построек не содержит полостей, способных свободно разместить в себе молекулы воды. Даже если случайно возникает фрагмент льдоподобной структуры и в одну из его пустот попадает молекула воды, то в процессе теплового движения в следующие моменты времени эта молекула может вступить в водородную связь с одной из молекул каркаса (при этом одна из связей в каркасе должна разорваться). В результате резко изменится топология каркаса, и мы уже не сможем считать, что «пустотная» молекула находится в особом состоянии, хотя центры молекул сместились на очень небольшое расстояние. Таким образом, концентрация «пустотных» молекул может быть только очень малой, а время их жизни незначительным.

Другим аргументом в пользу существования в воде нескольких дискретных состояний молекул было то обстоятельство, что в воде молекулы могут образовывать разное (от нуля до четырех) число водородных связей. Но поскольку водородные связи должны быть в разной степени искривлены, а следовательно, должны различаться по энергии, трудно ожидать, что молекулы распределятся по пяти дискретным энергетическим уровням. Скорее всего, эти уровни будут сильно перекрываться, так что возникнет непрерывный энергетический спектр. Размытию распределения молекул по энергиям должно способствовать и то, что вклад взаимодействия между молекулами, не связанными водородной связью, не мал и может быть различным для разных молекул.

Для доказательства возможности существования в воде изолированных кластеров, т. е. микрогетерогенности жидкой воды, привлекается и представление о кооперативности водородных связей. Однако современные квантовомеханические расчеты свидетельствуют о том, что эта кооперативность невелика [40] и едва ли играет большую роль в конденсированной фазе. Кроме того, различие связей по длине и степени искривления должно приводить к снижению кооперативности.

Эффект кооперативности может возникнуть не только по физическим, но и по комбинаторным соображениям, как было показано в интересной работе Стэнли [41]. Если вероятность разрыва водородной связи равна $(1-P)$, то вероятность возникновения молекулы с четырьмя связями $P_4=P^4$. Если P равно, например, 0,8, то $P_4=0{,}4$. Но P_4 зависит от окружения, и если все четыре соседа данной молекулы образуют по 4 водородных связи, то для нее $P_4=1$. Это должно приводить к группировке молекул с большим количеством связей в одних и тех же областях пространства. Характерно, что Стэнли, предположив, как и Немети и Шерага, существование в воде молекул с 0, 1, 2, 3 и 4 водородными связями и продемонстрировав кооперативность, пришел к совсем другому представлению о строении жидкой воды. Вода, по Стэнли, — это не айсберги, плавающие в море мономерной воды (такая картина противоречит количественным результатам даже Немети и Шераги), а трехмерный каркас с частично разорванными водородными связями. Кооперативность приводит к тому, что в каркасе существуют области, обогащенные и обедненные водородными связями. По существу, модель Стэнли континуальна. Работа Стэнли любопытна и потому, что в ней используются подходы, обычно применяемые при рассмотрении трехмерной полимеризации и гелеобразования, в частности теория протекания (перколяции).

Итак, рассмотрение предложенных моделей приводит к выводу, что наиболее реалистической микроскопической картиной жидкой воды является континуальная, которая предполагает, что в воде существует трехмерная искаженная тетраэдрическая сетка водородных связей. Связи имеют различную длину и степень искривления и, возможно, частично разорваны. Рассмотрим теперь, как с таким представлением согласуются экспериментальные данные о жидкой воде.

2.4. МОДЕЛИ ВОДЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В предыдущих разделах уже не раз упоминались экспериментальные данные, способствовавшие развитию представлений о строении жидкой воды. В первую очередь, это данные о структуре льда, его модификаций и различных кристаллогидратов, свидетельствующие о способности молекул воды образовывать по четыре водородных связи, направленных приблизительно к вершинам тетраэдра, и данные по рентгенографии и колебательной спектроскопии жидкой воды, показывающие то, что эта способность реализуется и в жидкости. Но экспериментальные данные, естественно, могут помочь выяснить и более тонкие детали микроскопической картины строения жидкой воды, хотя однозначная интерпретация их обычно бывает затруднена.

Проще всего продемонстрировать противоречие с экспериментом кластерных моделей. В 1964 г. Майзелс показал [42], что рассеяние света на изобарических флуктуациях для воды, если

бы она обладала структурой типа модели Немети и Шераги, должно быть по крайней мере в 100 раз больше, чем наблюдается в опыте. Более подробно вопрос о связи рассеяния света со структурой воды рассмотрел Вукс [43], проанализировавший экспериментальные данные*, теоретические соображения и разные варианты моделей. Его вывод сомнений не вызывает: в воде не могут существовать области, различающиеся по показателю преломления (последнее является необходимым условием кластерных моделей). По мнению Вукса, возражения, выдвинутые рядом авторов против вывода Майзелса о невозможности согласовать данные о рассеянии света водой с кластерными моделями, несостоятельны. Однако он, как и Майзелс, соглашается, что клатратные модели можно согласовать с экспериментом. Еще более убедительным аргументом в пользу структурной однородности воды является практическое отсутствие рассеяния рентгеновских лучей на малых углах [44].

Итак, остается решить вопрос о том, что ближе к реальности — клатратные или континуальные модели, т. е. существует ли в воде заметное количество молекул, находящихся в особом выделенном состоянии без водородных связей и размещающихся в пустотах каркаса, образованного остальными молекулами. В поисках ответа на этот вопрос большие надежды возлагались на колебательную спектроскопию (инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния), поскольку частоты деформационных и валентных колебаний молекулы воды очень чувствительны к образованию водородных связей. Еще в 1957 г. Буланин [45], изучая ИК-спектры H_2O, D_2O, HDO в области валентных колебаний OH- и OD-групп, убедительно показал, что вода весьма однородна и единственной моделью, согласующейся с экспериментом, является модель Попла, т. е. континуальная. Впрочем, Буланин настаивал на том, что форма спектральных полос обусловливается внутримолекулярными причинами, а к модели Попла прибегал только как к модели, не предполагающей наличия дискретных состояний и агрегатов.

Появление модели Немети и Шераги вызвало многочисленные попытки использовать ее для интерпретации колебательных спектров воды и водных растворов [46]. И снова вспыхнула дискуссия между сторонниками континуальных и дискретных моделей. Усовершенствование методов эксперимента, в частности появление лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния, не привело к окончательному разрешению спора. Главная трудность заключается в том, что неизвестны частоты колебаний свободных, т. е. не участвующих в водородных связях, OH-групп в конденсированной фазе и не существует строгой теории уширения полос в колебательных спектрах систем с во-

* Центральная компонента рэлеевского рассеяния, обусловленная изобарическими флуктуациями, практически отсутствует, а общее рассеяние на порядок меньше, чем, скажем, рассеяние бензолом.

дородными связями. Это приводит к тому, что оценки числа свободных групп, т. е. разорванных водородных связей, могут очень сильно различаться. Так, в 1963 г. появились исследования Люка, оценившего количество свободных ОН-групп в $\sim 10\%$ [47], и почти одновременно с ними — исследования Бюйса и Чоппина, которые считали, что таких групп $\sim 50\%$ [46]. Обе группы исследователей использовали метод ИК-спектроскопии. Необходимо отметить, что речь идет не о количестве молекул воды, лишенных водородных связей, а о числе свободных ОН-групп. Если ближе к истине оценка Люка, то свободных (которые можно интерпретировать как «пустотные») молекул должно быть очень мало, но если правы Бюйс и Чоппин, то число таких молекул не может быть незаметным. К выводу об очень малом количестве свободных ОН-групп пришел и Стивенсон [48].

С позиций колебательной спектроскопии предмет спора может быть сформулирован следующим образом: существуют ли два дискретных состояния ОН-групп (участвующие в водородных связях и свободные) или имеется непрерывное распределение частот колебаний связей О—Н, свидетельствующее о том, что практически все ОН-группы участвуют в водородных связях разной силы. Подробное критическое рассмотрение данных колебательных спектров воды, проведенное Горбуновым и Наберухиным [49], убедительно показывает, что вторая точка зрения гораздо больше соответствует эксперименту. Дополнительные аргументы в пользу непрерывной модели приведены в работе Ефимова и Наберухина [50].

Следует отметить, что форма полос колебательных спектров допускает интерпретацию, согласно которой распределение водородных связей по энергиям бимодально, т. е. в воде существуют связи двух типов — сильные и слабые. Но частоты, соответствующие колебанию ОН-групп, участвующих в слабых связях, столь далеки от частот свободных групп, что говорить о существовании в воде разорванных водородных связей в заметном количестве не приходится. Мнение о том, что электростатическое взаимодействие ОН-групп, не участвующих в водородных связях, с окружающими молекулами должно приводить к сильному низкочастотному сдвигу частот их колебаний, по-видимому, лишено оснований [49].

Результаты изучения дисперсии диэлектрической проницаемости обычно удовлетворительно описываются одним временем релаксации, т. е. также свидетельствуют об однородности структуры воды. Чекалин и Шахпаронов [51] для интерпретации своих прецизионных измерений диэлектрических свойств воды использовали представление о двух временах релаксации. Но эти времена очень близки друг к другу и поэтому не могут соответствовать релаксации «свободных» и «связанных» молекул, на что указывают и сами авторы. Они отмечают, что имеющиеся данные не противоречат модели асимметричного распределения времен релаксации с одним максимумом. Таким образом, диэлектрические свойства свидетельствуют в пользу континуальной модели, но не позволяют сделать выбор между ее вариантами: первый — параметры молекул и связей между ними описываются единым унимодальным распределением, второй — эти распределения бимодальны. Таким образом, дискретные модели все труднее и труднее находят экспериментальное обоснование.

Осталось обсудить информацию о структуре воды, полученную из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов. Можно считать, что радиальная функция g_{OO} в настоящее время установлена довольно надежно в широком интервале температур. Как уже говорилось, из нее следует, что координационное число молекул воды около 4,5 и ближайшие молекулы расположены приблизительно в вершинах искаженного тетраэдра. Согласование функции g_{OO} с моделью Самойлова, осуществленное Нартеном, Дэнфордом и Леви [31], произвело большое впечатление и способствовало популяризации модели.

Функция g_{OO} была рассчитана из модели, в которой использовалось так называемое квазикристаллическое приближение, заключающееся в том, что выбиралась какая-то одна молекула, а положение остальных «размывалось» по Гауссу. На рис. 2.4 показаны средние положения центров молекул, образующих пустоту, и пустотной молекулы в варианте модели Самойлова по Нартену, Дэнфорду и Леви. При комнатной температуре заполнено 50% пустот. Молекулы находятся не в центрах пустот, а сами пустоты деформировались таким образом, что расстояние R_2 (зеркально-симметричные связи) заметно короче R_1 (центросимметричные связи).

Анализ метода получения g_{OO} из квазикристаллического варианта модели Самойлова, проведенный Корсунским и Наберухиным [52], убедительно демонстрирует некорректность интерпретации g_{OO} на основе этой модели. Так, распределение расстояний R_4 и R'_4 нельзя задавать слишком широким, поскольку R_4 и R'_4 вносят вклад в g_{OO} в интервале 0,32—0,37 нм. Без учета этого вклада объяснить значения g_{OO} в рамках выбранной модели невозможно. В то же время расстояния R_3 и R'_3 попадают под первый максимум g_{OO}, высота которого практически полностью объясняется R_2 и R_1. Чтобы расстояния R_3 и R_3' не вносили вклад в g_{OO}, приходится задавать очень широкое их распределение, превышающее расстояние между пустотами. Однако R_3 и R_4 — близкие величины, являющиеся расстояниями между пустотными молекулами и ближайшими к ним молекулами каркаса. Сильно различающиеся дисперсии R_3 и R_4 тем более не оправданы, если учесть, что $R_3 < R_4$.

Аналогично, для того чтобы в рамках льдоподобной модели объяснить отсутствие на экспериментальной функции g_{OO} пика вблизи 0,55 нм, соответствующего очень характерному для структуры льда расстоянию до третьего соседа в шестичленных

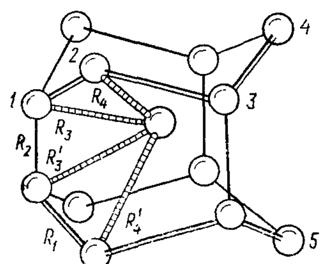


Рис. 2.4. Окружение молекулы, находящейся в пустоте структуры льда, по модели Самойлова — Нартена (R_1 и R_2 — центро- и зеркально-симметричные водородные связи; R_3 и R_4 — расстояния между пустотной и каркасными молекулами; *1—5* — молекулы каркаса).

кольцах (например, между молекулами 1 и 4 или 4 и 5, см. рис. 2.4), Нартену с сотр. пришлось очень сильно «размыть» эти расстояния. Отсутствие на экспериментальной функции g_{OO} максимума при 0,55 нм свидетельствует не только о том, что структура воды нельдоподобна, но и о том, что в воде нет в заметном количестве шестичленных колец из молекул.

Функции распределения g_{OH} и g_{HH} определены экспериментально значительно менее надежно, чем g_{OO}. Данные разных авторов не очень хорошо согласуются друг с другом количественно. Но качественное согласование положений максимумов вполне удовлетворительное. Причем эти максимумы отвечают именно тем расстояниям, которые можно ожидать для тетраэдрической сетки из молекул, соединенных не очень сильно искривленными водородными связями [53].

Итак, совокупность экспериментальных данных приводит нас к картине строения жидкой воды, качественно совпадающей с результатом анализа модельных подходов. Вода — структурно-однородная жидкость, в которой реализуется трехмерная, приблизительно тетраэдрическая сетка водородных связей. В ней не удается обнаружить дискретных классов молекул или структур. Структура воды не может быть описана как искаженный вариант структуры соответствующей твердой фазы. В частности, в воде не сохраняются в заметном количестве такие важные структурные элементы льда, как шестичленные кольца.

Неясным остается вопрос о количестве разорванных водородных связей в жидкой воде, но это не удивительно, так как для двух близко расположенных друг от друга молекул воды далеко не всегда можно однозначно указать, связаны ли они водородной связью. Такая неоднозначность обусловлена в первую очередь плавной зависимостью энергии водородной связи, а следовательно, и такой характеристики, как сдвиг частоты колебания связи О—Н, от параметров, определяющих взаимное расположение молекул. Это касается и других экспериментально измеряемых величин, зависящих от прочности водородных связей, например химического сдвига сигнала ЯМР от протонов молекул воды. Данные ЯМР в принципе могут быть интерпретированы на основе представлений как о разрыве части водородных связей, так и об их искажении [3].

2.5. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ

2.5.1. МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Разработка методов численного эксперимента позволила получать полную информацию о структуре жидкости, т. е. о расположении частиц в пространстве. Дадим краткую характеристику методов численного моделирования жидкостей, их возможностей и недостатков.

Используя метод молекулярной динамики, более точно называемый в [54, 55] численными экспериментами динамического типа (ЧЭДТ), можно получить картину изменения структуры системы во времени. Для проведения таких экспериментов необходимо задать закон взаимодействия частиц друг с другом, некоторое их исходное расположение и начальные скорости движения. Решая уравнения движения частиц в поле друг друга, можно рассчитать траектории всех частиц, т. е. узнать их взаимное расположение в любой момент времени. Поскольку в процессе расчета происходит перераспределение кинетической и потенциальной энергий системы, точно определить *a priori* температуру (т. е. среднюю кинетическую энергию молекул) моделируемой системы не представляется возможным.

Другая группа методов, широко используемая для моделирования жидкостей, — методы статистической выборки конфигураций, иначе называемые методами Монте-Карло. Чаще всего применяют вариант метода Монте-Карло, впервые предложенный Метрополисом и др. в 1953 г. [56]. Алгоритм Метрополиса заключается в следующем. Пусть заданы закон взаимодействия, начальное расположение частиц (конфигурация системы) и температура T. Подсчитаем потенциальную энергию системы E_1 и внесем случайное изменение в конфигурацию — энергия системы станет E_2. Если $E_2<E_1$, то будем считать, что система перешла в новое состояние, т. е. ее конфигурация изменилась. Если $E_2>E_1$, то сравним величину $\delta=\exp[(E_1-E_2)/kT]$ со случайным числом χ, причем $0<\chi<1$. Если $\delta>\chi$, то опять будем считать, что система перешла в новое состояние. В противном случае сохраним прежнее расположение частиц, соответствующее энергии E_1. Видно, что чем на большее значение повысилась энергия, тем с меньшей вероятностью система перейдет в это состояние. Чем выше температура T, тем чаще будет осуществляться переход в состояние с повышенной энергией. Если мы будем повторять такую операцию много раз, то получим последовательность состояний, образующую марковскую цепь, т. е. последовательность, в которой вероятность перехода в новое состояние зависит от предыдущего. В этой последовательности вероятность появления состояния с энергией E определяется больцмановским фактором $\exp(-E/kT)$, т. е. состояния образуют канонический ансамбль Гиббса. Существуют разные варианты построения такого ансамбля при помощи метода Метрополиса: с сохранением объема системы и числа частиц в ней (*NVT*, или

малый канонический ансамбль), с сохранением числа частиц и давления при переменном объеме (NpT) и с сохраненнем объема, но с переменным количеством частиц (большой канонический ансамбль).

Кроме метода Метрополиса можно использовать и другие алгоритмы получения статистического ансамбля конфигураций. Так, Рао и Пангали [57] смещали молекулу не в случайном направлении, а в направлении действующих на нее сил. Этот способ совмещает в себе черты методов ЧЭДТ и классического метода Монте-Карло.

К принципиальным недостаткам всех используемых методов численного моделирования следует отнести невозможность точно рассчитывать энергии взаимодействия (так как точная зависимость энергии от расположения частиц в системе нам неизвестна) и невозможность производить расчеты для систем с большим числом частиц. Что касается числа частиц, то современные ЭВМ позволяют моделировать системы, состоящие максимум из нескольких сотен, в крайних случаях — из тысяч трехатомных молекул типа молекул воды. В таких системах с неизбежностью должны возникать поверхностные эффекты. Чтобы от них избавиться, часто используют периодические граничные условия, т. е. выбирают некоторую основную элементарную ячейку в форме куба (или, в общем случае, прямоугольного параллелепипеда), содержащую определенное число молекул, и окружают эту ячейку 26 ячейками (6 контактируют с основной по граням, 12 — по ребрам и 8 — по вершинам), считая, что молекулы в них расположены так же, как в основной.

Обычно вычисляют энергию взаимодействия данной молекулы со всеми молекулами, удаленными от нее не далее чем на радиус R, причем в сферу этого радиуса могут входить молекулы, расположенные как в основной, так и во вспомогательных ячейках. Взаимодействия между молекулами, не находящимися в основной ячейке, не вычисляют. Поскольку при моделировании жидкости R следует выбирать меньше длины ребра основной ячейки, то нет необходимости рассчитывать взаимодействие данной молекулы со всеми молекулами в 27 ячейках. Хотя применение периодических граничных условий и приводит к тому, что в моделируемой системе не возникает поверхностных эффектов, число молекул не увеличивается и наблюдать, например, корреляции в расположении частиц на расстояниях, превышающих характерный размер ячейки, не представляется возможным. Нельзя получить ответ и на вопрос, существуют ли в жидкости крупные неоднородности.

При проведении ЧЭДТ интегрирование уравнений движения проводится с некоторым конечным шагом, поэтому невозможно наблюдение за системой в течение длительного времени, поскольку накапливаются ошибки в вычислениях, в результате можно получить информацию только о структурах, не сильно отличающихся от исходных. При расчетах с использованием методов Монте-Карло можно задавать произвольные максимальные смещения молекул, поэтому удается получать более разнообразный набор конфигураций. Однако при слишком больших смещениях многие возникающие конфигурации будут обладать повышенной энергией и не будут учитываться, так что для получения представительной выборки потребуются огромные затраты машинного времени.

Заметим, что конфигурации, получаемые в ходе численного эксперимента, представляют собой не что иное, как фрагменты I-структуры жидкости.

Поскольку адекватность моделируемой системы реальной системе прежде всего зависит от того, насколько правильно мы рассчитываем энергии взаимодействия, рассмотрим способы расчета энергии водных систем.

2.5.2. СИСТЕМЫ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ВОДНЫХ СИСТЕМ

При численном моделировании удобнее всего представить потенциальную энергию системы как сумму взаимодействий между отдельными атомами. Для расчета взаимодействия таких полярных молекул, какими являются молекулы воды, энергию обычно разбивают на кулоновскую и ван-дер-ваальсову части. Для расчета кулоновского вклада молекулу представляют в качестве системы точечных дробных зарядов и энергию вычисляют как сумму членов kq_iq_j/r_{ij} (где k — коэффициент пропорциональности; q_i, q_j — точечные дробные заряды; r_{ij} — расстояние между ними; символ i относится к одной молекуле, j — к другой).

Ван-дер-ваальсовы взаимодействия обычно записываются в виде $-a/r^6_{ij}+b/r^{12}_{ij}$ (потенциал Леннард-Джонса), $-a/r^6_{ij}+$ $+b\exp(-cr_{ij})$ (потенциал Букингема) или в ином виде. При подборе значений параметров потенциальных функций, значений и распределения дробных зарядов используют результаты квантовомеханических расчетов, данные по термодинамическим свойствам водяного пара и льда, по колебательным спектрам и т. д. [53, 58—62].

Несколько иным способом взаимодействия между молекулами воды рассчитывали Саркисов и др. [63], описывающие водородную связь известной функцией Морзе:

$$U = D\{1-\exp[-a(r_{OH}-r_0)]\}^2 - D$$

В тех случаях, когда в ЧЭДТ хотят моделировать не только меж-, но и внутримолекулярные движения, удобно пользоваться набором потенциальных функций, часто немонотонных, описывающих единым образом как межмолекулярные, так и внутримолекулярные (ковалентные) взаимодействия между атомами. Правильно подобранные вид и параметры таких функций позволяют получить в численном эксперименте амплитуды и частоты валентных колебаний и наблюдать такие процессы, как

диссоциация и реассоциация молекул. Такие потенциалы часто называют потенциалами центральных сил. Лемберг и Стиллинджер [64] подобрали потенциалы центральных сил, описывающие взаимодействия O...O, O...H и H...H; используя эти потенциалы, можно получить молекулы воды с правильной геометрией и хорошо аппроксимировать межмолекулярные взаимодействия. Что касается внутримолекулярных движений, то пока можно говорить только о качественном согласии с экспериментом. Потенциалы центральных сил при соответствующем выборе параметров позволяют в принципе учесть влияние взаимной поляризации молекул на их взаимодействие, что в явном виде не делается в традиционных системах атом-атомных потенциалов.

Другой способ учета поляризации предложен Барнесом и др., отказавшимися от системы точечных зарядов и заменивших ее классическим мультипольным разложением [65]. Чтобы молекулы не могли проникать друг в друга, к электростатическому взаимодействию мультиполей добавляется потенциал невалентного взаимодействия в форме леннард-джонсова. Мультиполи взаимно поляризуют друг друга, и, таким образом, эта модель может с одинаковым успехом описывать и газовую фазу, и конденсированное состояние. Для расчета поляризации используется итеративная процедура, причем требуется до пяти итераций, чтобы получить потенциальную энергию конденсированной фазы, в чем заключается главное неудобство использования этой фактически строгой модели в численных экспериментах.

Для построения количественной теории жидкой воды, основанной на представлении о существовании трехмерной сетки искривленных водородных связей, удобно задать энергию взаимодействия двух молекул как явную функцию длины водородной связи и степени ее искривления. Зависимость энергии от длины r_{OO} получена Кэмбом [3] при использовании термодинамических свойств модификаций льда и имеет вид многочлена 3-й степени от r_{OO}. Эту зависимость уточнили Райс и Ситс, кроме того, они определили зависимость энергии от углов, описывающих отклонение водородной связи от линейной [34]. Эти эмпирические зависимости хорошо описывают свойства конденсированной фазы, но их не очень удобно использовать в численных экспериментах.

В большинстве машинных экспериментов использовались парные потенциалы, не учитывающие поляризации молекул и коллективных эффектов. Насколько правомерно такое приближение? Некоторые авторы проводили тщательные квантовомеханические расчеты небольших агрегатов из молекул воды. Наиболее подробно анализ неаддитивности взаимодействий в таких агрегатах проанализирован в работе Лентца и Шераги [40], рассчитавших димеры, тримеры и тетрамеры из молекул воды неэмпирическим методом ЛКАО МО—ССП. Вклад тройных взаимодействий в стабилизацию циклических тримера и тетрамера составляет около 10%, а вклад четверных взаимодействий в стабилизацию тетрамера — менее 1%. Для линейного димера расстояние, отвечающее минимуму потенциальной энергии, равно $0{,}297 \div 0{,}306$ нм. Для димера, в котором взаимная ориентация молекул такая же, как в рассчитанном циклическом тетрамере, это расстояние составляет 0,302 нм, для тримера — 0,294 нм (в тетрамере оно равно 0,288 нм).

Отсюда следует, что использование потенциалов, параметры которых определены из теоретически рассчитанных или экспериментально найденных свойств димеров, должно приводить к заниженным значениям энергии и завышенным межмолекулярным расстояниям при расчете конденсированных фаз. Потенциалы, параметры которых определены из свойств кристаллов модификаций льда или из теоретических расчетов агрегатов из молекул воды, даже будучи парными, эффективно учитывают коллективные эффекты и должны привести к правдоподобным результатам при расчете конденсированных фаз, но хуже воспроизводить свойства димера. Поскольку в моделируемой воде окружение молекул, т. е. число ближайших соседей и расстояния до них, изменяется не слишком сильно, вклад поляризуемости меняется мало и может быть эффективно разложен по парным взаимодействиям.

Современные квантовомеханические расчеты свидетельствуют о том, что главный вклад в неаддитивность парных взаимодействий вносят тройные взаимодействия, поэтому особой устойчивости крупных кластеров из-за кооперативных эффектов ожидать не приходится. Можно надеяться, что простые парные потенциалы, учитывающие коллективные эффекты, должны достаточно хорошо описывать зависимость энергии конденсированной системы из молекул воды от их взаимного расположения.

2.5.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Первый численный эксперимент по расчету жидкой воды проведен Баркером и Уоттсом; их результаты в кратком виде опубликованы в работе [66]. С тех пор жидкую воду моделировали на ЭВМ многократно, причем использовали различные потенциальные функции для расчета энергий, разные алгоритмы моделирования, системы с разным числом частиц, граничными условиями и вычисляли разные параметры системы [53, 59—73]. Серьезных противоречий между результатами разных работ нет. Одним авторам удалось лучше воспроизвести экспериментально известные свойства воды, другим — хуже. В некоторых работах интересующие нас структурные характеристики исследованы более подробно, в других — менее. Опишем ту картину структуры жидкой воды, которая вырисовывается в результате более чем десятилетних усилий по ее машинному моделированию. Напомним, что в машинном эксперименте получается информация собственно об *I*-структурах жидкости. Наиболее важные результаты моделирования жидкой воды следующие.

1. Распределение молекул по энергиям имеет один максимум. Этот результат получался во всех расчетах, где это распределение подсчитывалось [53, 71], независимо от числа частиц и способа расчета энергии взаимодействия. Унимодально и распределение парных взаимодействий для близко расположенных друг от друга молекул [71]. Это говорит о том, что «машинная» жидкая вода должна описываться континуальной моделью.

2. Молекулы воды образуют трехмерную, достаточно рыхлую, приблизительно тетраэдрическую сетку.

О тетраэдричности свидетельствуют и форма функций распределения g_{OO}, g_{HH} и g_{OH} [53], и анализ индивидуальных конфигураций, получаемых в ходе эксперимента. Наиболее убедительное доказательство тетраэдричности получено в работе Рахмана и Стиллинджера [67], вычислявших функции распределения g_{OO} в направлении к четырем вершинам куба, построенного вокруг данной молекулы, в которых расположены протоны и неподеленные пары (g_1), и к четырем другим вершинам куба (g_2). Оказалось, что практически все ближайшие молекулы вносят вклад в g_1, т. е. тетраэдрически координированы вокруг центральной молекулы. В случае существования «плотноупакованных» структур, например типа дефектного льда VII, или заполнения пустот в тетраэдрическом каркасе расстояния до ближайших соседей должны были бы проявляться и в g_2. Кстати, при моделировании воды при высоком давлении первый максимум в g_2 хорошо выражен, что говорит или о ломке тетраэдрического каркаса, или о взаимном проникновении двух каркасов друг в друга.

При анализе индивидуальных конфигураций не удавалось обнаружить структур, соответствующих *V*-структурам, постулируемым в интуитивных моделях, — структуры гексагональной, кубической или иных модификаций льда, додекаэдрической и т. д. Это неудивительно, так как вероятность появления таких структур ничтожна, поскольку существует множество эквивалентных им по энергии. Более того, когда в качестве исходных конфигураций при построении марковской цепи были выбраны интуитивные модели [63] (кубический лед, модель Самойлова и модель Полинга — Франка — Квиста), сравнительно через небольшое число шагов (элементарных испытаний метода Монте-Карло) топология водородных связей совершенно изменялась, и исходные структуры нельзя было узнать, хотя молекулы сместились из первоначальных положений на сравнительно небольшие расстояния. На рис. 2.5 показан фрагмент конфигурации, полученной из исходной структуры, соответствующей модели Самойлова. Бывшие пустотные молекулы (молекулы с координатами z=0,94, 0,56 и 0,61 нм) образовали водородные связи с каркасными, а часть связей между молекулами каркаса разорвалась. Выделение в такой структуре пустотных и каркасных молекул уже лишено смысла.

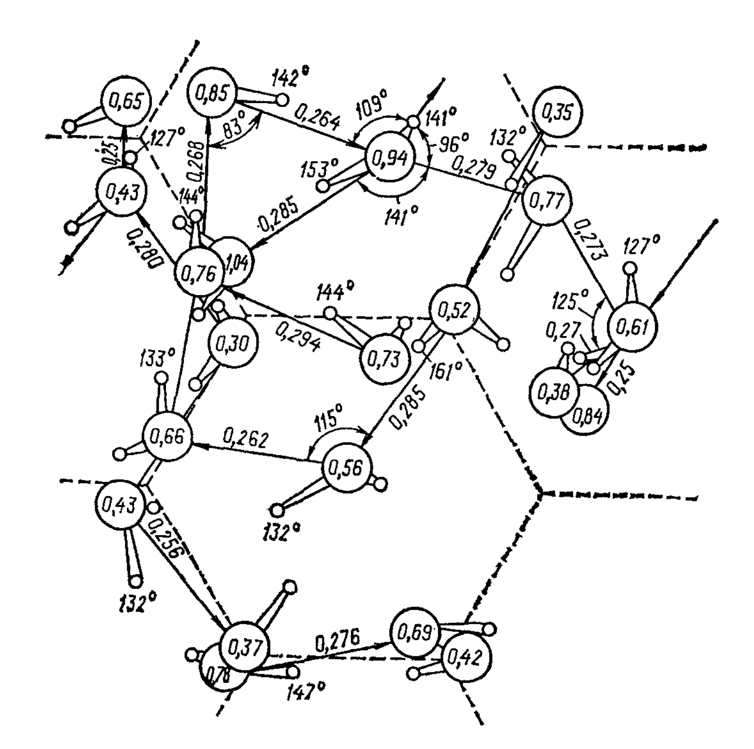


Рис. 2.5. Фрагмент мгновенной конфигурации, полученной в ходе численного эксперимента (метод Монте-Карло [63]).

(Стрелки — водородные связи. Указаны углы между ними и расстояния O...O (нм). Цифры в кружках — координаты z атомов O в нм; цифры при атомах H — углы O—H...O).

Вопрос о числе водородных связей в возникающих в процессе проведения машинного эксперимента конфигурациях и об их распределении в пространстве не может быть решен однозначно, так как не существует единого критерия, пользуясь которым можно было бы определить соединены ли данные две молекулы водородной связью.

Рахман и Стиллинджер, а вслед за ними Барнес с сотр. [65] и другие исследователи использовали энергетический критерий водородной связи: считали, что между двумя молекулами существует водородная связь, если энергия их взаимодействия меньше некоторой величины v_{HB}, причем подсчеты водородных связей проводили для разных v_{HB}. В наших работах [53, 63] применялся геометрический критерий, т. е. предполагалось, что водородная связь существует, если расстояние O...O (или O...H) меньше определенного значения (R_0), а угол O—H...O больше «критического» значения (α_0). Значения R_0 и α_0 выбирались интуитивно на основании данных о структуре кристаллов.

Любые разумные критерии водородных связей приводят нас к заключению, что в «машинной» воде количество молекул, не

образующих вовсе водородных связей, очень мало — не превышает нескольких процентов. Сетка водородных связей содержит сравнительно немного замкнутых колец с небольшим числом звеньев в отличие от большинства V-структур, использованных при построении интуитивных моделей.

Составляют ли молекулы, участвующие в одной, двух и т. д. водородных связях, особые дискретные энергетические классы, как было постулировано Немети и Шерагой [16] и их последователями? Этот вопрос был специально проанализирован в нашей работе [53].

На рис. 2.6 показаны распределения молекул, образующих данное число водородных связей, по энергиям. Видно, что эти распределения очень широкие и сильно перекрываются, т. е. выделение таких классов бессмысленно.

Часто ли встречаются циклические димеры, т. е. такие взаимные расположения двух молекул, когда можно говорить, что они связаны двумя сильно искривленными водородными связями? По модели Аджено [79], в жидкой воде преобладают именно такие конфигурации. Согласно используемому нами геометрическому критерию эти связи слишком искривлены, чтобы считать их водородными. Сравнение среднего числа соседей, удаленных на расстояние до 0,32 нм, со средним числом водородных связей показало, что только 18% соседей не соединены водородной связью, а следовательно, число циклических димеров не может быть велико. При анализе индивидуальных конфигураций циклические димеры обнаруживаются очень редко.

Использование выбранного геометрического критерия приводит к выводу, что некоторое количество (чуть больше 1%) молекул участвует в пяти водородных связях. Было проанализировано окружение нескольких сотен таких молекул. Оказалось, что в большинстве случаев молекула выступает в качестве донора двух протонов и акцептора трех, причем по крайней мере одна

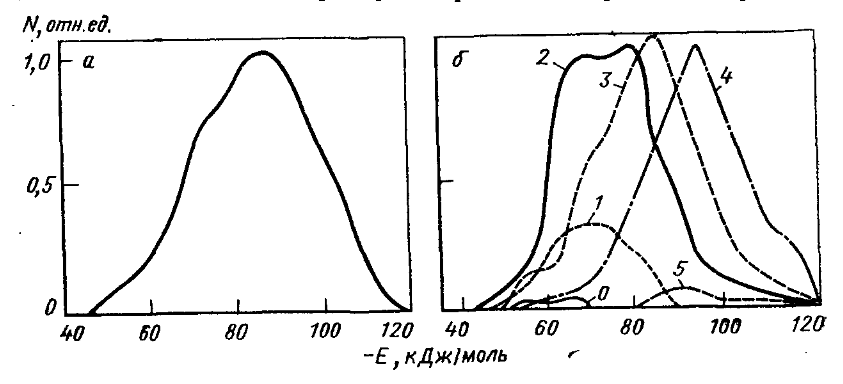
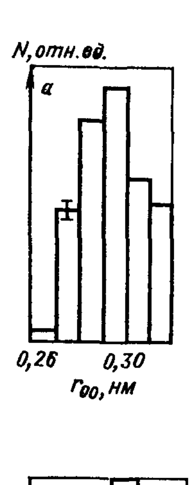
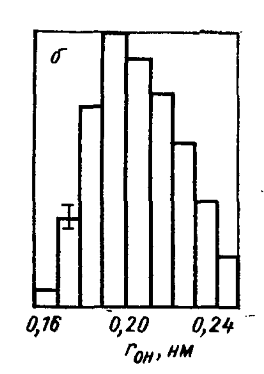
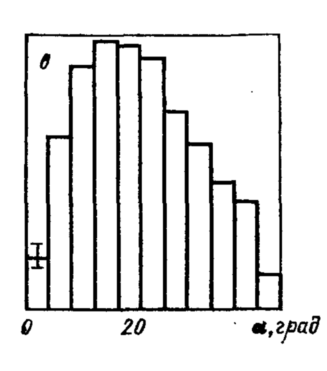


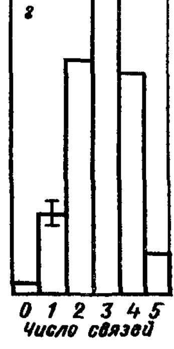
Рис. 2.6. Распределение молекул воды по потенциальным энергиям — численный эксперимент [53]:

а — для всех молекул; *б* — для молекул, образующих *n* (0÷5) водородных связей (*n* указаны у кривых).









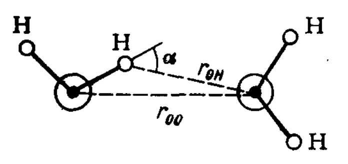


Рис. 2.7. Геометрия водородных связей по данным численного эксперимента для воды с использованием геометрического критерия [53]:

а и *б* — гистограммы распределения расстояний О...О и О...Н соответственно; *в* — распределение углов α (см. *д*); *г* — распределение молекул по числу образуемых ими водородных связей.

из этих связей (чаще та, в которой данная молекула выступает как акцептор) очень сильно искривлена и при использовании более «жесткого» критерия не считалась бы водородной. Значительно реже встречаются молекулы, являющиеся донорами протонов в трех связях, т. е. одной «вилочковой».

Как видно из гистограмм (рис. 2.7), геометрические критерии не столь уж субъективны. Углы 35—40° действительно встречаются редко, равно как и расстояния 0,31—0,32 нм. Сравнение этих гистограмм с построенными на основании данных по структурам кристаллов (см. рис. 2.1) показывает*, во-первых, их сходство, а во-вторых, подтверждает существование естествен-

* При сравнении гистограмм, изображенных на рис. 2.7 и 2.1, необходимо иметь в виду, что данные численных экспериментов относятся к I-структурам, а структуры кристаллов являются, по существу, V-структурами; в первом случае дисперсия параметров должна быть больше.

ных, хотя и несколько размытых, пределов геометрических параметров, описывающих водородные связи.

Барнес для поиска водородных связей использовал энергетический критерий, но при этом анализировал их геометрию. Оказалось, что большинство углов искривления водородных связей, отобранных по энергетическому критерию, попадает в интервал 20—35°. По оценке Барнеса, применение энергетического и геометрического критериев дает результаты, совпадающие примерно на 85% [65]. Сопоставление результатов, полученных с помощью геометрических и энергетических критериев водородных связей, нами было проведено в численных экспериментах по моделированию кластеров из молекул воды [75]. При использовании потенциалов [53] среднее число водородных связей, удовлетворяющих геометрическому критерию, равно числу пар молекул, энергия взаимодействия которых меньше — 10,5 кДж/моль. При этом примерно 15% водородных связей, найденных по геометрическому критерию, обладает большей энергией, и соответственно параметры, описывающие взаимную ориентацию 15% пар молекул, энергия взаимодействия которых ниже — 10,5 кДж/моль, выходят за рамки геометрического критерия. Напомним, что энергия взаимодействия в работах Барнеса рассчитывалась совсем по-другому, чем в наших.

Подробное сравнение результатов, полученных при использовании энергетического и геометрического критерия водородных связей, проведено в работе Мезеи и Бевериджа [72]. Они показали, что наиболее вероятный угол отклонения водородных связей от линейных составляет 10—25°, что очень близко к нашим результатам. В «машинной» воде Барнеса [65] связи искривлены несколько сильнее. Важным результатом работы Мезеи и Бевериджа является то, что они продемонстрировали большое сходство параметров водородных связей, получаемых в численных экспериментах с использованием различных потенциалов взаимодействия.

Ни в одной из работ по численному моделированию воды не отмечается пространственной неоднородности системы. Гайгер, Стиллинджер и Рахман [76] посвятили специальное исследование поискам кластеров в *I*-структурах воды, полученных в ЧЭДТ. Система разбивается на кластеры только, если пользоваться нереалистическим критерием водородной связи — $v_{\text{HB}} = 18{,}8$ кДж/моль, согласно которому одна молекула в среднем участвует менее чем в двух связях ($n_{\text{HB}}<2$). Отметим, что предел протекания (перколяции) для трехмерной сетки составляет $n_{\text{HB}}=1{,}6$, т. е. если на каждый узел сетки в среднем приходится меньшее число связей, то единая сетка распадается на изолированные подсистемы (кластеры).

Гайгер и др. сравнивали результаты, полученные для систем с числом частиц в независимой ячейке — 216 и 1960. Средние характеристики водородных связей не зависят от числа молекул в модельной системе. Отсутствие кластеров в численных экспериментах почти с двумя тысячами частиц указывает на то, что отрицательный результат поисков структурных неоднородностей в других работах не является следствием малого числа частиц. Вода, моделируемая в машине, — единая сетка водородных связей.

В более поздней работе Гайгера и Стэнли эти сетки были проанализированы более подробно. Было обнаружено, что, хотя молекулы, участвующие в четырех связях, образуют сгущения, непрерывность сетки сохраняется по всему объему [77].

2.6. V-СТРУКТУРА ВОДЫ

Вопрос о *V*-структуре жидкости тесно связан с ее динамикой. Понятие *V*-структуры вводится естественно и непринужденно, если движение частиц в жидкости похоже на движение в кристаллах, т. е. описывается моделью Френкеля (см. [21]). Согласно этой упрощенной модели молекулы в течение какого-то времени осциллируют вокруг некоторых положений, после чего совершают активированный скачок. Эти средние положения и будут отвечать *V*-структуре. Экспериментальные данные, результаты численного моделирования и теоретический анализ свидетельствуют о том, что движения в жидкостях гораздо сложнее и в них большую роль играют коллективные и плавные перемещения частиц. Но в воде, молекулы которой соединены направленными и сравнительно прочными водородными связями, движение хотя и не является чисто френкелевским, молекулы должны за малые времена несколько раз менять направление движения и поэтому сравнительно мало смещаться, совершая трансляционные и либрационные колебания. Такие колебания хорошо проявляются в низкочастотных спектрах жидкой воды и на автокорреляторах скоростей, рассчитанных в ЧЭДТ [78]. На больший вклад индивидуальных скачкообразных перемещений в коэффициент самодиффузии воды по сравнению с вкладом в простых жидкостях указывали Маломуж и Фишер [79]. Все это свидетельствует о том, что предположение о *V*-структуре воды не бессмысленно. Однако нельзя забывать, что если *I*-структуры существуют реально, то *V*-структура — всегда абстракция, хотя и очень полезная для понимания строения вещества.

Хирата и Росский [80] получили *V*-структуру воды, усреднив положения молекул, рассчитанных в ЧЭДТ за 0,2 пс реального времени. Максимум распределения молекул по энергиям, рассчитанного для *V*-структур, несколько сдвинулся в сторону больших энергий, а высота первого пика функции g_{OO} увеличилась по сравнению с рассчитанной из усреднения *I*-структур. Замечательно, что в *V*-структуре сильно возросло количество водородных связей (найденных по энергетическому критерию) и сузилось их распределение по углам искривления. Молекулы, не образующие ни одной водородной связи, в *V*-структуре прак-

тически отсутствуют. Молекул, участвующих в одной связи, в *V*-структуре почти вдвое меньше, чем в *I*-структурах. Молекул с двумя связями в *V*- и *I*-структурах примерно одинаково, но с тремя связями в *V*-структуре их больше почти в два, а с четырьмя — даже в три раза! Хирата и Росский провели также поиск замкнутых колец из молекул, соединенных водородными связями. Их в *V*-структуре оказалось, естественно, больше, чем в *I*-структурах. Нет нужды говорить, что выводы об однородности структуры, об отсутствии выделенных состояний и кластеров справедливы и для *V*-структуры.

Концепция случайной тетраэдрической сетки, развиваемая в работах Райса и Ситса [34], фактически относится к *V*-, а не *I*-структурам (хотя авторы не пользуются этими терминами). Неудивительно, что в работе [81] характеристики такой сетки сопоставляются с сетками водородных связей, построенных по координатам молекул, полученных путем усреднения их положений за интервалы $6 \cdot 10^{-14}$ с (примерно 1,5 периода трансляционных колебаний). Использовались данные ЧЭДТ, проведенного Стиллинджером и Рахманом. Поиск водородных связей в таких усредненных конфигурациях осуществляется с помощью довольно сложного геометрического критерия. В среднем в найденных *V*-структурах каждая молекула участвует в 3,6 водородной связи, а сами структуры являются непрерывными сетками, содержащими 5 — 8-членные кольца.

Можно предложить и другой подход к получению идеализированной структуры, которую можно сопоставить с *V*-структурой кристалла. Этот подход, не связанный с характером движений молекул, заключается в энергетической минимизации мгновенных структур. Путем небольших перемещений и поворотов молекул можно перейти от данной *I*-структуры к структуре, отвечающей локальному минимуму потенциальной энергии. Задача нахождения такой структуры, по существу, совпадает с поиском конформации молекулы или макромолекулы, обладающей минимальной энергией в данной области конформационных параметров. Естественно ожидать, что энергетическая минимизация близких *I*-структур приведет к одному и тому же локальному минимуму, соответствующему идеализированной структуре, которую можно сопоставить с *V*-структурой. В конформационном анализе различных молекул с внутренними вращательными степенями свободы, в том числе биополимеров, используются эффективные алгоритмы нахождения конформаций с минимальной энергией. Аналогичные алгоритмы, очевидно, можно применить и для поиска идеализированной структуры, соответствующей данному классу мгновенных структур жидкости. В общем случае такая структура может не совпадать с полученной путем усреднения «молекулярно-динамической» траектории. При моделировании жидкостей методами Монте-Карло подобные структуры можно находить, периодически понижая температуру, для которой проводится численный эксперимент, до нескольких кельвинов при одновременном уменьшении максимальных смещений и поворотов молекул. Такая процедура нами была применена при изучении структуры небольших (~ 20 молекул) кластеров из молекул воды, свободных и взаимодействующих с поверхностью углеродного адсорбента [75]. Совокупность «охлажденных» структур характеризуется гораздо более узкими распределениями длин водородных связей, углов их искривления и энергий. Очень важно, что поиск водородных связей в таких структурах может быть проведен практически однозначно. В «охлажденных» кластерах почти отсутствуют пары молекул, в которых расстояние R_{OO} находится в пределах 0,32 нм $< R_{OO} <$ 0,38 нм, а энергия взаимодействия U — в пределах — 6,3 кДж/моль $> U >$ —11 кДж/моль. Среди пар с —11 кДж/моль не встречаются пары с $R_{OO} <$ 0,32 нм и углом O—H...O $< 140°$. Таким образом, пары соединенных водородными связями молекул в численных экспериментах для низких (меньших 60 К) температур выделяются, естественно, очень четко и однозначно как по геометрическим, так и по энергетическим критериям.

Гистограммы, изображающие распределение геометрических характеристик водородных связей в совокупности «охлажденных» структур, более похожи на построенные по данным структурного исследования кристаллогидратов, чем полученные путем анализа *I*-структур, получающихся в ходе численного моделирования воды в области существования ее в жидком состоянии. Эти результаты подтверждают соображение Наберухина [7] о том, что водородные связи могут быть корректно определены для *V*-, а не *I*-структур.

С представлением о *V*-структурах как энергетически минимизированных мгновенных структурах, по существу, совпадает концепция «скрытых» структур в жидкости, развиваемая в последнее время Стиллинджером с сотр. [82]. Можно надеяться, что алгоритмы получения идеализированных структур воды будут в дальнейшем совершенствоваться, а исследование таких структур поможет глубже понять закономерности построения случайной сетки водородных связей в жидкой воде.

2.7. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Итак, картина строения жидкой воды, вырисовывающаяся в численных экспериментах, находится в хорошем согласии с результатами физических экспериментов и качественно совпадает с наиболее совершенными и непротиворечивыми моделями.

В воде существует непрерывная нерегулярная трехмерная сетка водородных связей. Распределение геометрических характеристик этих связей примерно такое же, как в совокупности кристаллов, в которых молекулы воды соединены водородными связями. Водородные связи сравнительно редко замыкаются в кольца, образованные небольшим числом молекул. Такую сетку называют «открытой» [53]. Малое количество колец отличает топологию каркаса, существующего в жидкой воде, от тополо-

гии большинства известных в кристаллохимии тетраэдрических каркасов. Поэтому приемы построения неупорядоченных, непериодических тетраэдрических каркасов, приводящих к получению большого количества колец, используемые для моделирования аморфных тетраэдрических полупроводников (Si, Ge, см. [27]), не могут быть непосредственно перенесены на воду. Но опыт построения и анализа таких каркасов чрезвычайно полезен для изучения структуры воды. Впрочем, тетраэдрические каркасы, не содержащие колец, образованных шестью и менее тетраэдрами, встречаются в структурах кристаллов. В частности, нашему определению «открытой» сетки отвечает структура кварца, не содержащая колец менее чем из восьми тетраэдров.

Численный эксперимент позволяет получить варианты расположения молекул, типичные для моделируемой жидкости, в том числе для воды. Однако «язык» описанных некристаллических структур еще столь несовершенен, что мы можем извлекать из результатов этих экспериментов только ничтожную часть содержащейся в них информации.

В настоящее время некристаллические конденсированные фазы — жидкости и аморфные тела — привлекают большое внимание исследователей, и можно надеяться, что использование геометрических и топологических подходов позволит глубже понять строение систем с нерегулярной плотной упаковкой частиц (простые жидкости, металлические стекла) [83, 84] и рыхлых систем, структура которых может быть описана как трехмерная сетка из связей (силикатные и боратные стекла и расплавы [85], аморфные тетраэдрические полупроводники [27], аморфный лед [86], вода и разбавленные растворы [39]). Совместные усилия математиков и специалистов по этим столь различным, но явно имеющим много общего в строении объектам помогут нам уже в ближайшем будущем знать об их структуре гораздо больше и более конкретно, чем сейчас.

Автор очень признателен канд. физ.-мат. наук Ю. И. Наберухину за интересные соображения, высказанные при обсуждении вопросов, затронутых в обзоре, а также благодарен рецензенту докт. хим. наук П. М. Зоркому за полезные советы и замечания.

2.8. ЛИТЕРАТУРА

1. **Bernal J. D., Fowler R. H.** — J. Chem. Phys., 1933, v. 1, N 5, p. 515—548.
2. **Фрицман Э. Х.** Природа воды. Тяжелая вода. Л., ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ, 1935. 314 с.
3. **Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. Пер. с англ./Под ред. В. В. Богородского. Л., Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
4. **Синюков В. В.** Структура одноатомных жидкостей, воды и растворов электролитов. М., Наука, 1976. 256 с.
5. **Water:** A Comprehensive Treatise/ /Ed. by H. Franks. N. Y. etc, Plenum Press, v. 1, 1972. 596 p.; v. 2, 1973. 683 p.
6. **Kell G. S., Davis C. M., Jarzynski J.** — In: Water and aqueos solutions. — Intersci. Publ./Ed. by R. A. Horne. Wiley, 1972, p. 331—423.
7. **Наберухин Ю. И.** — Ж. структ. хим., 1981, т. 22, № 6, с. 62—80.
8. **Маленков Г. Г.** — Там же, 1962, т. 3, № 2, с. 220—243.
9. **Ferraris G., Franchini-Angela M.** — Acta Crystallogr., 1972, v. B28, N 10, p. 3572—3583.
10. **Mitra J., Ramakrishnan C.** — Int. J. Pept. Protein Res., 1977, v. 9, N 1, p. 27—48.
11. **Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К.** Нейтроны и твердое тело. Т. 1. Структурная нейтронография. М., Атомиздат, 1979. 343 с.
12. **Маленков Г. Г.** — Ж. структ. хим., 1966, т. 5, № 3, с. 331—336.
13. **Eucken A.** — Z. Elektrochem., 1948, Bd. 52, N 4, S. 255—261.
14. **Lentz B. R., Hagler A. T., Scheraga H. A.** — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, N 14, p. 1531—1542.
15. **Hall L.** — Phys. Rev., 1948, v. 73, N 7, p. 775—781.
16. **Némethy G., Scheraga H. A.** — J. Chem. Phys. 1962, v. 36, N 9, p. 3382—3416.
17. **Курант Р. А., Рэй Б. Дж., Хорн Р. А.** — Ж. структ. хим., 1972, т. 13, № 4, с. 581—586.
18. **Frank H. S., Wen W. Y.** — Disc. Farad. Soc., 1957, v. 24, p. 133—140.
19. **Davis C. M., Litovitz T. A.** — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, N 6, p. 2563—2576.
20. **Jhon M. S. e. a.** — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, N 5, p. 1465—1471.
21. **Самойлов О. Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 180 с.
22. **Forslind E.** — Acta Polytechn., 1952, v. 3, N 5, p. 9—43.
23. **Pauling L.** — In: The Hydrogen Bonding./Ed. by D. Hadji. London etc., 1959, p. 1—6.
24. **Маленков Г. Г.** — ДАН СССР, 1961, т. 137, № 6, с. 1354—1355.
25. **Bjerrum N.** — Dan. Mat. Fys. Medd., 1951, v. 37, N 1, p. 1—52.
26. **Hicks J. F. G.** — Science, 1967, v. 155, N 3761, p. 459—463.
27. **Temkin R. J.** — J. Non-Cryst. Solids, 1978, v. 28, N 1, p. 23—44.
28. **Frank H. S., Quist A. S.** — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, N 3, p. 604—611.
29. **Михайлов В. А.** — Ж. структ. хим., 1967, т. 8, № 2, с. 189—194.
30. **Perram J. W.** — Molec. Phys., 1971, v. 20, N 4, p. 1077—1085.
31. **Narten A. H., Danford M. D., Levy H. A.** — Disc. Farad. Soc., 1967, v. 43, p. 97—107.
32. **Pople J. A.** — Proc. Roy. Soc., 1951, v. A205, p. 163—178.
33. **Bernal J. D.** — Ibid., 1964, v. A280, p. 299—322.
34. **Sceats M. G., Rice S. A.** — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, N 5, p. 3236—3262.
35. **Fleming P. D., Gibbs J. H.** — J. Stat. Phys., 1974, v. 10, N 5, p. 351—378.
36. **Bell G. H., Sallouta H.** — Mol. Phys., 1975, v. 29, N 6, p. 1631—1637.
37. **Weres O., Rice S. A.** — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 84, N 26, p. 8989—9002.
38. **Herrich D. R., Stillinger F. S.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 4, p. 1345—1356.
39. **Сырников Ю. П.** — Ж. структ. хим., 1966, т. 7, № 1, с. 15—19.
40. **Lentz B. R., Scheraga H. A.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, N 12, p. 5296—5308.
41. **Stanley H. E., Teixera J.** — Ibid., 1980, v. 73, N 1, p. 3404—3422.
42. **Mysels K. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, N 9, p. 3565—3567.
43. **Вукс М. Ф.** — В кн.: Структура и роль воды в живом организме. Вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1968, с. 3—10.
44. **Narten A. H., Levy H. A.** — Science, 1969, v. 165, p. 447—454.
45. **Буланин М. О.** — Оптика и спектр., 1957, т. 2, вып. 5, с. 557—561.
46. **Buijs K., Choppin G. R.** — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 6, p. 2035—2041.
47. **Luck W.** — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1963, Bd. 67, N 2, S. 186—189.
48. **Stevenson D. P.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2145—2151.
49. **Горбунов Б. З., Наберухин Ю. И.** — Ж. структ. хим., 1975, т. 16, № 4, с. 703—723.
50. **Ефимов Ю. Я., Наберухин Ю. И.** — Там же, 1981, т. 22, № 2, с. 88—92.
51. **Чекалин Н. В., Шахпаронов М. И.** — В кн.: Физика и физикохимия жидкостей. Вып. 1. М., Изд-во МГУ, 1972, с. 151—175.
52. **Корсунский В. И., Наберухин Ю. И.** — Ж. структ. хим., 1980, т. 21, № 5, с. 76—81.

53. **Дьяконова Л. П., Маленков Г. Г.** — Там же, 1979, т. 20, № 5, с. 854.
54. **Гривцов А. Г.** — ДАН СССР, 1979, т. 190, № 4, с. 868—871.
55. **Федосеев Д. В., Чужко В. К., Гривцов А. Г.** Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. М., Наука, 1978. 99 с.
56. **Metropolis N. e. a.** — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, N 6, p. 1087.
57. **Rao M., Pangali G., Berne B. J.** — Molec. Phys., 1979, v. 37, N 6, p. 1773—1798.
58. **Rowlinson J. C.** — Trans. Farad. Soc., 1951, v. 47, p. 120—129.
59. **Stillinger F. H., Rahman A.** — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 4, p. 1545—1567.
60. **Nemenoff R. A., Shir J., Scheraga H. A.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 82, N 23, p. 2497—2520.
61. **Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, N 4, p. 1351—1361.
62. **Jorgenson W. L.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, N 8, p. 2011.
63. **Sarkisov G. N., Malenkov G. G., Dashevsky V. G.** — Molec. Phys., 1974, v. 27, N 5, p. 1249—1269.
64. **Lemberg R. L., Stillinger F. H.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 5, p. 1677—1690.
65. **Barnes P.** — In: Progress in Liquid Physics/Ed. by C. A. Croxton. N. Y. etc, Wiley Int., 1978, p. 391.
66. **Barker J. A., Watts R. O.** — Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, N 3, p. 144.
67. **Rahman A., Stillinger F. H.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 7, p. 3336—3359.
68. **Watts R. O.** — Molec. Phys., 1974, v. 28, N 4, p. 1069—1083.
69. **Lie G. C., Clementi E., Yoshimine M.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, N 6, p. 2314—2323.
70. **Owicki J. C., Scheraga H. A.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, N 23, p. 7403—7412.
71. **Swaminatam S., Beveridge D. L.** — Ibid.,1977, v. 99, N 26, p. 8391.
72. **Mezei M., Beveridge D. L.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 74, N 1, p. 622—647.
73. **Kataoka e. a.** — Ibid., 1982, v. 77, N 11, p. 5699—5703.
74. **Ageno M.** — Proc. Natl. Acad. Sci., 1967, v. 57, N 3, p. 567—572.
75. **Маленков Г. Г., Дубинин М. М.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 6, с. 1217—1224.
76. **Geiger A., Stillinger F. H., Rahman A.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, N 9, p. 4185—4193.
77. **Geiger A., Stanley H.** — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, N 24, p. 1749—1752.
78. **Stillinger F. H.** — In: Advances in Chemical Physics. N. Y., Interscience, 1975, v. 31, p. 2—101.
79. **Маломуж Н. П., Фишер И. З.** — Ж. структ. хим., 1973, т. 14, № 6, с. 1105—1106.
80. **Hirata F., Rossky P. J.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 74, N 12, p. 6867.
81. **Belch A. C., Rice S. A., Sceats M. G.** — Chem. Phys. Lett., 1981, v. 77, N 3, p. 455—459.
82. **Stillinger F. H., Weber T. A.** — J. Phys. Chem., 1983, v. 87, N 15, p. 2833—2840.
83. **Займан Дж. М.** Модели беспорядка. М., Мир, 1982. 520 с.
84. **Coxeter H.** — Illinois J. Mathem., 1958, v. 2, N 4B, p. 746—758.
85. **Gaskell P. H., Tarrant I. D.** — Phil. Mag., 1980, v. B42, N 2, p. 265.
86. **Boutron P., Alben R.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 12, p. 4848.

STRUCTURE OF WATER

G. G. Malenkov

Summary

Structure of liquids is defined by analogy with structure of crystals as arrangement of the particles in space. Though this arrangement is constantly changing in the course of time, it retains specific regularities and in principle can be described by a finite number of parameters. Conception of idealized *V*-structure of liquids is discussed. Evolution of the views on the structure of water is briefly outlined. Proposed models can be devided into three groups cluster, clathrate and continuous. Detailed analysis of the experimental data and the results of computer simulation leads to the conclusion that only the latter group of models is consistent with them. Water is continuous three dimensional random tetrahedral network of hydrogen-bonded molecules.

УДК 536.7 : 532.783

3. ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А. Г. Морачевский, Е. П. Соколова

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова, химический факультет

Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние определяют как самостоятельное термодинамически устойчивое агрегатное состояние вещества, промежуточное между кристаллическим твердым телом и изотропной жидкостью. Жидкие кристаллы (ЖК) обладают текучестью и одновременно анизотропией оптических, электрических, магнитных и механических свойств. ЖК весьма разнообразны, их классифицируют по способу образования и по молекулярной структуре мезоморфной фазы. Важнейшим свойством всех ЖК является дальняя ориентационная упорядоченность в расположении молекул в пространстве, которая может сочетаться с трансляционной периодичностью в одном или в двух измерениях. Именно специфические особенности молекулярной упорядоченности, ее высокая восприимчивость к различного рода внешним воздействиям определяют уникальные свойства ЖК, главные особенности их физико-химического поведения.

К настоящему времени известны тысячи органических соединений, которые при нагревании переходят из твердого в мезоморфное состояние и находятся в нем до достижения температуры просветления — температуры фазового перехода (ФП) в изотропную жидкость. Для некоторых веществ интервал между этими двумя ФП достигает нескольких десятков градусов (интервал мезогенности). Молекулы соединений-мезогенов имеют форму стержней или пластин, обладают достаточной жесткостью, большой поляризуемостью (и ее анизотропией), обычно характеризуются постоянным дипольным моментом.

Жидкие кристаллы, для образования которых достаточно только изменения температуры, принято называть термотропными (ТЖК); они подразделяются на ряд классов, о которых будет сказано ниже. ЖК другого типа — лиотропные (ЛЖК) могут существовать только в среде растворителя. В этом случае образование ЖК является результатом совместного воздействия температуры и растворителя, главным образом воды, на некоторые поверхностно-активные и биоорганические вещества, молекулы которых, как правило, содержат полярную группу и достаточно длинный углеводородный радикал (мыла, фосфолипиды и др.).

ЖК были открыты почти сто лет назад, но долгое время оставались экзотическими объектами исследований немногих физиков и химиков. Положение резко изменилось с начала 60-х годов, когда были обнаружены возможности широкого применения ЖК во многих отраслях современной техники, прежде всего в электронном и оптическом приборостроении (буквенно-цифровые индикаторы, модуляторы излучений и т. д.). В последние десятилетия установлено и широкое распространение ЖК в живых организмах. Стало очевидным, что исследования ЖК, в особенности лиотропных, имеют непосредственное значение для решения ряда фундаментальных проблем биологии, в первую очередь связанных с выяснением механизма действия клеточных *мембран*.

В связи с указанными обстоятельствами исследования ЖК стали одной из наиболее быстро развивающихся областей физики и химии. Резко возросло число публикаций, появилась большая монографическая литература, а также сборники и периодические издания, стали проводиться ежегодные конференции и симпозиумы. Жидкие кристаллы находят все новое и зачастую неожиданное практическое применение: в газожидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы для целей особенно тонкого разделения; в качестве среды для выполнения радиоспектроскопических измерений; для изучения кинетики и механизма некоторых реакций, протекающих в мезоморфной среде. Появилось научное направление, связанное с изучением и созданием разнообразных полимерных ЖК. Следует также отметить, что исследование ЖК, сочетающих свойства жидкостей и кристаллов, дает полезную информацию для дальнейшего развития теории конденсированного состояния, общей теории фазовых переходов.

Однако физико-химические исследования жидких кристаллов не получили еще достаточного развития, ЖК малознакомы широкому кругу физикохимиков. В то же время центральная проблема химии ЖК — установление закономерностей, определяющих связь между характеристиками молекул и мезогенными свойствами вещества, — по существу, является физико-химической. Среди путей решения этой проблемы важное место занимают термодинамические исследования. К настоящему времени накоплен довольно большой экспериментальный материал о термодинамических свойствах ЖК (опубликовано около тысячи оригинальных работ в этой области), однако в основном исследователи изучали характеристики индивидуальных соединений-мезогенов.

Начало теоретических исследований ЖК относится к первой трети этого столетия. Эти исследования с некоторой условностью можно разделить на два направления. Первое, и более раннее, основано на рассмотрении ЖК как сплошной среды. Такой континуальный подход, базирующийся на гидродинамике и теории упругости, позволил приблизиться к решению многих проблем,

важных для понимания электро- и магнитооптических явлений в ЖК, для классификации ЖК и анализа фазового перехода между различными модификациями, для определения условий термодинамической устойчивости мезоморфных структур. Фундаментальный вклад в это направление внесен советской школой физиков.

Другое направление основано на молекулярно-статистических исследованиях ЖК. Оно начало развиваться только с конца 40-х годов. Здесь достигнуты определенные успехи, но еще скромные, поскольку ЖК являются очень сложными объектами для молекулярно-статистического описания. Однако вряд ли можно сомневаться, что именно это направление открывает перспективы установления связей между детальными характеристиками молекул, их химической природой и макроскопическими свойствами ЖК, а также перспективы направленного синтеза и получения смесей веществ с необходимыми свойствами.

В настоящей статье освещены основные результаты термодинамических исследований ЖК. Отмечены особенности термодинамических свойств ЖК и черты сходства между ними и гетерогенными системами других типов, молекулярными растворами.

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

3.1.1. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Законы термодинамики применимы ко всем макроскопическим объектам материального мира; такая общность — один из главных факторов эффективности термодинамического метода исследования. Однако проявление общих закономерностей для различных объектов может быть специфичным. В связи с осо-

бенностью ЖК — дальним ориентационным порядком, наряду с которым может существовать трансляционная периодичность в одном или двух измерениях, — для полного описания термодинамического состояния мезоморфной фазы необходимы дополнительные переменные, характеризующие молекулярную упорядоченность и ее изменения. Эти переменные являются однозначными функциями температуры, давления и состава.

Другим отличительным свойством ЖК являются полиморфизм и легкая реализуемость метастабильных состояний. Для индивидуальных соединений-мезогенов и в еще большей степени для их смесей характерно образование энантиотропных и монотропных модификаций. Возникновению полиморфизма в ЖК способствует одновременное существование ориентационной и трансляционной упорядоченности, что открывает возможности для возникновения многочисленных молекулярных структур. Эти структуры легко изменяются под влиянием внешних воздействий, прежде всего температуры. Кроме того, давно установлено, что незначительные изменения в строении молекулы соединения-мезогена могут приводить к весьма существенным различиям в структуре мезофазы. Широко развитый полиморфизм, разнообразие фазовых переходов, обусловливают сложный характер диаграмм состояния ЖК-систем.

В данном обзоре будут обсуждаться главным образом свойства термотропных ЖК (ТЖК)*. ТЖК разделяют на два больших класса: нематические ЖК (НЖК) и смектические ЖК (СЖК). Соответственно общеприняты символы N и S. В нематических ЖК отсутствует дальний порядок в расположении центров тяжести молекул, функция плотности $\rho(\vec{r}) = \text{const}$, но молекулы имеют тенденцию располагаться параллельно некоторой общей оси, характеризуемой единичным вектором $\vec{n}$, для которого принят термин «директор». Для количественной оценки степени упорядоченности применяются величины, называемые параметрами порядка, число которых (для жестких молекул до 5) зависит от симметрии молекул и их гибкости. В простом случае жестких молекул с аксиальной симметрией достаточен один параметр η, который был введен Цветковым [1]:

$$\eta = {}^1/_2 \langle 3\cos^2\theta - 1\rangle \qquad (1)$$

где θ — угол между длинной осью частицы и директором.

Для идеально упорядоченного ЖК величина $\eta = 1$, для изотропной жидкости $\eta = 0$. В реальных НЖК значения η колеблются в пределах от 0,8 вблизи температуры плавления до 0,3—0,4 при приближении к температуре просветления.

Подклассом НЖК являются холестерические ЖК (Ch). Они отличаются от НЖК тем, что образованы оптически активными молекулами и имеют винтовую ось симметрии, перпендикулярную к директору. Локальная упорядоченность у холестерических

* Сведения о **термодинамике лиотропных ЖК см. в разд. 3.1.4.**

ЖК такая же, как и в НЖК. Энергия образования спиральной структуры чрезвычайно мала (порядка сотых долей джоуля на моль), шаг винтовой упаковки очень чувствителен к изменению температуры*.

Смектические ЖК представляют собой слоистые структуры с определенным расстоянием между слоями. Слои обычно моно- или бимолекулярные; текучесть обеспечивается свободным перемещением слоев друг относительно друга; вязкость СЖК значительно выше, чем НЖК. В СЖК функция плотности $\rho(\vec{r})$ является периодической в одном направлении — по нормали к плоскости слоя.

Для СЖК известно большое число модификаций, которые различаются между собою упорядоченностью молекул в плоскости слоя, взаимным положением в соседних слоях и т. д. Модификации СЖК принято обозначать буквами латинского алфавита (от A до H). Основными типами являются A, C, B. В ЖК типа A толщина слоев близка к длине молекулы, молекулы направлены в среднем по нормали к слою, без дальнего порядка в пределах слоя (каждый слой—двумерная жидкость). Тип C отличается от A только наклоном молекул в среднем на угол ω относительно нормали к плоскости слоя (толщина слоя $d = l\cos\omega$, где l — длина молекулы). Тип B наряду с E, F, G и H относится к группе упорядоченных; упорядоченность наблюдается в расположении центров тяжести частиц в плоскости слоя.

Известно несколько вариантов классификации смектических модификаций. Де Фриз [2] из кристаллографических соображений предположил возможность существования 14 смектических модификаций. Закман и Демус [3, 4] разработали эмпирическую классификацию и смогли идентифицировать 10 вариантов, используя результаты поляризационно-микроскопических исследований текстур. Они же сформулировали известное «правило смешиваемости», согласно которому достаточным признаком идентичности мезофаз двух веществ является смешиваемость этих веществ во всем интервале составов при температуре существования мезоморфной фазы.

Наиболее строгая классификация предложена в работах Инденбома и Пикина [5], которые опирались на феноменологическую теорию фазовых переходов (ФП), развитую в трудах Ландау [6] и де Жена [7]. Предложенная классификация позволяет анализировать ФП I и II рода между различными смектическими модификациями, объясняет некоторые свойства низкотемпературных СЖК [8].

Известно много полимезоморфных органических соединений, т. е. таких, которые могут существовать в двух или трех смектических формах или же в нематической и смектических. При

* Если шаг винта совпадает с длиной волны падающего света в видимой области, возникает сильное брегговское отражение, кристалл (пленка) кажется яркоокрашениым. Оказывается возможным визуально фиксяровать измеиения температуры в тысячные доли градуса.

этом фаза B всегда существует при более низкой температуре, чем A или C, а нематическая модификация, как правило, образуется при более высокой температуре, чем любая смектическая. Для характеристики СЖК вводят такие параметры порядка, которые показывают, насколько точно выдерживаются расстояния между слоями.

Определение параметров порядка для мезофаз разной природы — одна из основных задач молекулярно-статистического описания ЖК. Экспериментально параметры порядка определяют из макроскопических тензорных характеристик анизотропной фазы (диамагнитная восприимчивость, электрическая поляризуемость), а также методами ЯМР-спектроскопии, комбинационного рассеяния и др.

Новый класс ЖК-структур, существование которого предсказал Ландау [6], был открыт Чандрасекаром экспериментально в 1977 г. [9]. Это мезофазы дискообразных молекул, которые располагаются в виде гексагонально-упорядоченных одномерных колонок («жидких нитей»), вдоль которых молекулы обладают трансляционной степенью свободы. Впервые мезофазы этого рода были обнаружены у соединений ряда бензолгекса-*н*-алканоатов, впоследствии были синтезированы соединения других гомологических рядов и найдено несколько модификаций мезофаз. Дисковые ЖК будут рассмотрены в разд. 3.2.3. Вне рамок обзора останутся полимерные жидкие кристаллы [10]. Изучение термодинамических свойств этого важного типа ЖК лишь только начинается.

3.1.2. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МЕЗОГЕНЫ

К настоящему времени сложились два крупных направления исследований в области термодинамики индивидуальных мезогенов. Одно из них — изучение степени упорядоченности и изменений термодинамических функций при мезоморфных ФП и в их окрестности и интерпретация полученных данных на основе молекулярных моделей и феноменологических представлений. Цель таких исследований — понять природу межмолекулярных взаимодействий и механизмы переходов между разными фазовыми состояниями вещества.

Другое направление — изучение основных термодинамических характеристик ЖК: температуры и теплоты фазовых превращений; интервалов мезогенности для органических соединений различных классов и особенно в гомологических рядах. Эти исследования преследуют прежде всего прикладную цель поиска веществ с заданными свойствами; они позволяют установить некоторые качественные зависимости между строением молекул и мезогенными свойствами соединений.

В литературе имеются данные об изменениях энтальпии ΔH, теплоемкости C_p и объема ΔV для ФП при мезоморфных превращениях. Сведения о ΔH, полученные до 1975 г., обобщены в работе [11] и дополнены более поздними данными [12]. Всего собраны данные о ΔH более чем для 350 соединений-мезогенов. Для всех веществ определены ΔH перехода мезоморфная фаза — изотропная жидкость (для таких ФП приняты обозначения NI, ChI, S_AI и т. п.); для многих соединений приведены значения ΔH переходов между разными мезофазами (S_AN, S_BN, S_BS_A и т. п.)*. На основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) значения ΔH для переходов NI и ChI невелики, обычно лежат в пределах 1,5—4 кДж/моль, т. е. на 1—2 порядка меньше энтальпий плавления;

2) заметно больше ΔH при переходе в изотропное состояние СЖК; для S_AI и S_CI ΔH составляет около 10 кДж/моль;

3) ΔH ФП между смектическими фазами лежат в пределах от 0,01 до 10 кДж/моль в зависимости от степени сходства структур соответствующих смектических фаз.

Подробные дилатометрические измерения для различных ЖК приведены в [13], а также в [14]. Данные относятся в основном к переходам NI; они указывают, что изменения объема при этих переходах более чем на порядок меньше, чем изменения объема при плавлении.

Таким образом, характерной особенностью мезоморфных ФП являются малые изменения энтальпии и удельного объема — первых производных термодинамического потенциала — в точке перехода, но разрывы этих свойств, как правило, четко фиксируются, что и позволяет относить переходы к ФП I рода. В то же время в мезоморфных системах широко развиты так называемые предпереходные явления, которые выражаются аномальной температурной зависимостью в окрестности точки ФП вторых производных — теплоемкости, коэффициентов термического расширения, сжимаемости, а также ряда физических свойств (интенсивности рассеяния света, эффекта Керра и др.). Подобные особенности характерны для систем в окрестности ФП II рода. Одновременно проявление признаков ФП разного рода свидетельствует о сложности интерпретации наблюдаемых явлений. Бóльшую часть изученных ФП в мезоморфных системах относят к «слабым» переходам I рода, переходы II рода наблюдаются в ряде систем при превращениях смектических фаз.

* Первым принято записывать символ фазы, устойчивой при более низкой температуре. Для указания типа фаз и температур переходов используется такая, к примеру, форма записи:

$$K\ (113)\ S_B\ (144)\ S_C\ (172)\ S_A\ (200)\ N\ (236)\ I$$

Это означает, что вещество плавится при 113 °С, переходя в смектическую фазу B, при 144 °С фаза B переходит в смектическую фазу C, при 172 °С — из C в A, а при 200 °С фаза A превращается в нематическую, которая при температуре просветления 236 °С переходит в изотропную жидкость. Именно такие превращения имеют место для известного мезогена — терефтал-бис-*п*-бутиланилина.

Фазовые переходы и предпереходные явления продолжают быть предметом интенсивных исследований, как теоретических, так и практических, поскольку вблизи ФП мезофаза особенно чувствительна к внешним воздействиям. Согласно современным представлениям [6], предпереходные явления связаны с дальнодействующими межмолекулярными корреляциями, приводящими к большим пространственным флуктуациям, что сказывается на возможностях классического термодинамического описания системы. Эти же обстоятельства обусловливают некоторую физическую общность между ФП в мезоморфных системах и критическими явлениями.

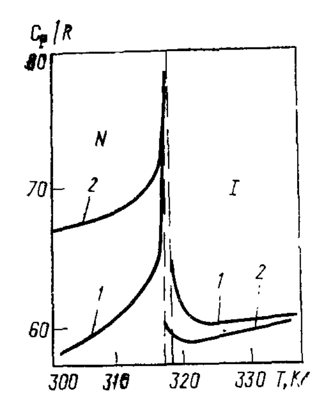
С теоретической точки зрения особенно интересны прецизионные измерения теплоемкости и сжимаемости (α_P). Данные о C_P и α_P позволяют вычислить значения критических индексов* и сопоставить их с теоретическими значениями, рассчитанными в рамках феноменологических и молекулярно-статистических представлений о механизмах ФП, в частности в рамках феноменологической теории Ландау — де Жена [7], которая занимает важное место в термодинамике ЖК.

На рис. 3.1 воспроизведены зависимости $C_P(T)/R$ для типичного НЖК n,n'-метоксибензилиденбутиланилина (МББА) в окрестности температуры перехода NI [15]. Как видно, кривая $C_P(T)/R$ отличается от рассчитанной по теории Ландау — де Жена. Несоответствие теории для описания предпереходных явлений в мезогенах вызвано применением среднеполевого приближения и неучетом влияния ближайших соседей [15].

В работах [15, 16] приведены данные о C_P для ряда мезогенов, отличающиеся высокой точностью и надежностью, и предложена оригинальная интерпретация «слабых» ФП I рода, которые рассматриваются как трикритические. В целом к настоящему времени имеется очень мало точных экспериментальных данных, характеризующих предпереходные явления в мезогенах, особенно термодинамических, что тормозит развитие теории. Следует также иметь в виду, что предпереходные явления сильно зависят от наличия примесей.

Перейдем ко второму направлению в исследовании термодинамических свойств индивидуальных мезогенов. Накоплен большой объем экспериментальных данных, относящихся к влиянию на мезоморфизм геометрии концевых цепей молекул, природы мостиковой группы, акомпланарности молекул, сопряжения связей и других факторов. Сейчас вряд ли возможно сформулировать общие зависимости между названными фак-

* В окрестности критической точки и ФП II рода термодинамические величины содержат помимо регулярной еще и сингулярную часть, характеризующуюся неаналитической степенной зависимостью от переменных, определяющих близость к точке ФП. Критические индексы — показатели степеней при переменных в сингулярной части термодинамических величин — являются важнейшей характеристикой ФП.



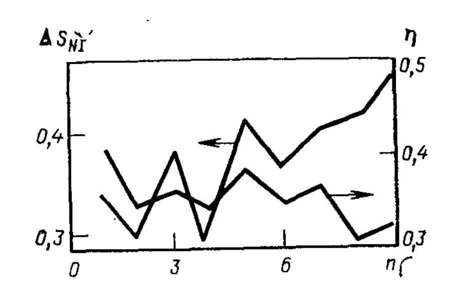


Рис. 3.1. Зависимость $C_P(T)/R$ для нематического жидкого кристалла МББА в окрестности фазового перехода NI [15]:

1 — экспериментальная зависимость; *2* — рассчитанная по теории Ландау — де Жена [7].

Рис. 3.2. Зависимость ΔS_{NI} и η от числа n атомов углерода в карбалкокси-группе для членов гомологического ряда анизилиден-n-аминофенилалканоатов [18].

торами и термодинамическими свойствами мезогенов, но в пределах отдельных гомологических рядов это сделать можно.

В частности, установлены [17, с. 9; 18] следующие закономерности:

1) четно-нечетная альтернация для термодинамических характеристик перехода NI: T_{NI}, η, ΔH_{NI}, энтропии перехода ΔS_{NI}, которая сглаживается с ростом числа n атомов углерода в алкильной цепи; закономерность иллюстрирует рис. 3.2;

2) уменьшение T_{NI} с ростом n, если T_{NI} у первых гомологов $\geqslant 120\,°C$;

3) отсутствие смектического полиморфизма у большинства соединений с короткими боковыми цепями;

4) наличие максимума на зависимостях температур фазовых переходов SN и SI от n.

Указанные зависимости могут быть объяснены в рамках некоторых молекулярно-статистических моделей, обсуждаемых во второй части обзора. Качественно эти зависимости понятны, если принять во внимание, что четный или нечетный атом углерода алкильного радикала вносят разные вклады в длину и поляризуемость молекулы и что на мезогенные свойства и отражающие их термодинамические величины оказывают влияние размеры молекул, их жесткость и анизотропия межмолекулярных взаимодействий.

Кратко упомянем и об исследованиях возвратного мезоморфизма. Это явление было открыто в 1975 г. [19] и привлекает большое внимание. Суть его состоит в том, что некоторые мезогены могут находиться в нематическом состоянии в двух

интервалах температур, которые разделены интервалом смектического состояния (реализуются переходы NS_A и S_AN). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что граница сосуществования фаз на P—T-диаграммах представляет собою дугу эллипса [20]. Аналитическая зависимость $f(P, T)=0$ непосредственно следует из разложения в ряд по приращениям P и T разности энергий Гиббса обеих фаз и наложения условий фазового равновесия. На основании термодинамического анализа в [20] установлены необходимые условия возвратного мезоморфизма и сделан вывод, что многие переходы NS_A могут оказаться возвратными при соответствующих условиях. В разд. 3.2.3 обсуждены молекулярные аспекты этого явления.

3.1.3. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

На практике чаще применяют смеси двух или нескольких веществ. Это обусловлено возможностью варьировать в этом случае физико-химические свойства (вязкость, диэлектрическую проницаемость и др.), расширить температурный интервал существования мезофазы вплоть до 100—120 °С, что пока не обнаружено ни для одного индивидуального вещества.

Термодинамические данные о системах, состоящих из мезогенов, в основном представляют собой экспериментальные диаграммы состояния температура — состав (T—x-диаграммы). Для изучения фазовых равновесий широко применяют методы поляризационной микроскопии, дифференциального термического анализа, сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа.

Остановимся на основных чертах диаграмм T—x смесей мезогенов. Сведения о диаграммах состояния систем, образованных НЖК, систематизированы в детальном обзоре [17, с. 113]. Отмечена аналогия с хорошо известными типами диаграмм для систем, в которых образуются твердые растворы; даны примеры пяти типов диаграмм по Розебуму. Системы из НЖК изучены в разной степени; для большего числа их (все многокомпонентные системы) имеются только ориентировочные данные о составах эвтектик. Особое внимание к определению параметров эвтектик вызвано тем, что при эвтектическом составе смеси получают наибольший интервал мезогенности.

Более или менее подробные диаграммы T—x известны примерно для 100 бинарных систем из двух мезогенов. Диаграммы зачастую имеют много полей из-за большого числа полиморфных модификаций. Типичные диаграммы для систем со смектическими фазами приведены на рис. 3.3.

В большинстве диаграмм состояния поля двухфазных равновесий (изотропная жидкость—НЖК; СЖК A—НЖК и др.) являются узкими. Это обусловлено малыми значениями теплот мезоморфных фазовых переходов в смесях, часто близких по характеру к ФП II рода. При ФП II рода фазовые поля разделены линией.

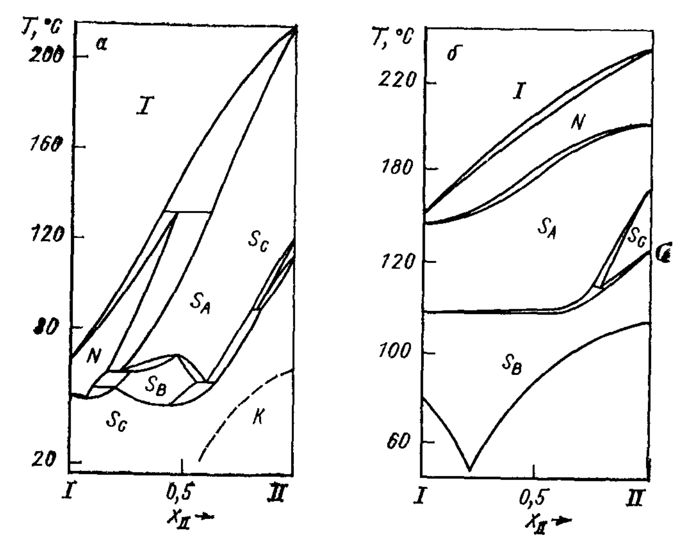


Рис. 3.3. Диаграммы состояний системы *п*-этил-*п'*-этоксибензилиденаминоциннамат (I) — терефталиден-бис(*п*-бутиланилин) (II) [22] (*а*) и системы *п*-бутоксибензилиден-*п'*-этиланилин (I) — 2-*п*-бутилфенил-5-(*п*-бутилоксифенил)-пиримидин (II) [23] (*б*).

Своеобразны диаграммы систем, где мезоморфные модификации чистых компонентов являются монотропными или же вообще не реализуются, а при смешении в определенных концентрационных интервалах образуется устойчивая энантиотропная нематическая фаза [24]. Введено [25] понятие «виртуальных» ФП, которые могли бы проявляться в чистых компонентах, но не проявляются вследствие превращения в другую фазу. Экстраполяцией с помощью фазовой диаграммы могут быть определены T и ΔH подобных ФП, представляющих интерес при обсуждении мезогенности веществ в гомологических рядах соединений.

Интенсивно изучаются системы с так называемыми «индуцированными» мезофазами [26, 27]. В таких системах чистые компоненты не имеют смектических фаз, но при смешении образуют область ортогональных смектических структур, обычно с максимумом температуры существования. Эти диаграммы обнаруживают сходство с диаграммами систем, имеющих бертоллидные фазы.

Попытки расчета диаграмм состояния мезоморфных смесей на основе свойств индивидуальных веществ, работы по оценке эвтектических характеристик тройных и более сложных систем по данным для соответствующих бинарных пока немногочисленны. Вычисления с помощью уравнения Шредера предприняты в [25], в приближении регулярного раствора — в [28]. В ряде случаев получено полуколичественное согласие с опы-

том. Очевидно, что в случае мезоморфных систем, отличающихся сложностью межмолекулярных взаимодействий и различием в размерах и форме молекул, трудно ожидать успеха при применении простейших моделей идеального или регулярного раствора. Более перспективными для расчета диаграмм являются некоторые из обсуждаемых далее молекулярно-статистических моделей, в которых учитываются особенности структуры и межмолекулярных взаимодействий в анизотропных фазах. Определение состава эвтектик является более простой задачей, чем полный расчет диаграммы состояния.

Так, в работах [29, 30] проведены оценки возможных областей расположения эвтектик мезоморфных многокомпонентных систем. Использован метод, предложенный в [31] на основании некоторых термодинамических предпосылок качественного характера. Результаты таких оценок могут быть интересны для целей предварительного исследования и рациональной постановки эксперимента. Для этих же целей возможно применение метода симплексного планирования [32].

Системы типа жидкий кристалл — немезоген (изотропный растворитель) изучены еще в меньшей степени. Они интересны в связи с некоторыми областями практического применения ЖК. В первую очередь это использование ЖК в газожидкостной хроматографии в качестве неподвижных фаз, обладающих исключительно высокой избирательностью [21]. В последние годы расширяется применение ЖК в ЯМР- и ЭПР-спектроскопии. Спектры веществ, растворенных в анизотропной среде, дают бóльшую информацию о строении молекул и межмолекулярных взаимодействиях, чем при использовании обычных растворителей [17, с. 216].

В системах ЖК — немезоген последний оказывается зачастую жидкостью с летучестью, достаточной для точного измерения давления пара. Определив давление, можно вычислить коэффициенты активности компонентов и рассчитать термодинамические функции смешения. Для систем из двух мезогенов подобные термодинамические данные практически недоступны. Поэтому системы ЖК — немезоген оказываются удобными объектами для молекулярно-статистического анализа, проверки теоретических представлений.

При изучении фазовых равновесий в системах ЖК — немезоген основное внимание уделено влиянию добавляемого немезоморфного вещества на термическую устойчивость мезогена и на степень его ориентационной упорядоченности. Для характеристики термической устойчивости обычно используют относительную величину

$$\beta_\alpha \equiv -[dT^*/dx]_\alpha; \qquad T^* \equiv T_\alpha(x)/T_{NI}$$

где $\alpha = I, N$; T_{NI} — температура просветления чистого НЖК; x — мольная доля немезогена.

Больше всего данных получено для систем, содержащих сравнительно доступные НЖК: МББА, ЭББА, n,n'-алкил- и алкоксицианодифенилы, n-азоксианизол (ПАА) и дигексилазоксибензол [33—39].

На основании анализа указанных работ можно сделать следующие выводы:

1) добавление немезогена в большинстве случаев приводит к сужению температурного интервала существования ЖК-состояния ($\beta_\alpha > 0$); имеются, однако, системы, в которых немезогены (аминопирен, хризен, аминохризен [38] и др.) вызывают повышение температуры просветления НЖК;

2) если добавляемые немезогены имеют одинаковый мольный объем, но разную структуру, значения β_α тем больше, чем сильнее глобулярность их молекул;

3) при растворении в НЖК ароматических соединений с молекулами, имеющими форму жестких стержней и дисков [35, 37], наблюдается уменьшение β_N с увеличением молекулярной массы немезогена; в случае $н$-алканов имеет место четно-нечетная альтернация β_α [33];

4) параметр η ориентационной упорядоченности на границе устойчивости нематического раствора практически не зависит от природы и концентрации добавляемого немезогена [39].

Указанные закономерности могут быть интерпретированы в рамках молекулярно-статистических теорий, изложенных в разд. 3.2.

Важными задачами термодинамики систем ЖК — немезоген являются исследования свойств предельно разбавленных растворов (немезогенов в ЖК) и термодинамических функций смешения. В работах [40, 41] получены подробные данные о температурных зависимостях коэффициентов активности (f_2^∞) немезогенов (нормальных и разветвленных алканов, ароматических углеводородов) в предельно разбавленных относительно них растворах НЖК [МББА, n-азоксианизола (ПАА), $н$-пентилцианобифенила и др.]; зависимости $f_2^\infty(T)$ для систем с полимезоморфными мезогенами приведены лишь в одной работе [42]*. По данным о $f_2^\infty(T)$ рассчитаны [40, 41] энтальпийные и энтропийные характеристики немезогенов при бесконечном разбавлении. Не останавливаясь на результатах этих исследований, укажем, что эти характеристики обладают очень высокой специфичностью, они отражают особенности межмолекулярных взаимодействий немезогена и ЖК в разных фазах системы, тонкие различия в химических свойствах и строении молекул компонентов раствора.

Данные о f_2^∞ полезны и в связи с тем, что позволяют рассчитать начальный ход (β_α^∞) линий сосуществования N- и I-фаз. Действительно, из дифференциального уравнения Ван-

* Значения предельных коэффициентов активности f_2^∞ определяются методами газожидкостной хроматографии; индекс «2» относится к растворенному веществу — немезогену.

дер-Ваальса, характеризующего сосуществование фаз, при $x \to 0$ следует соотношение

$$\beta^{\infty}{}_{\alpha} = [(f^{\infty}{}_{2,N} - f^{\infty}{}_{2,I})/f^{\infty}{}_{2,\alpha}]/(\Delta S_{NI}/R) \qquad (2)$$

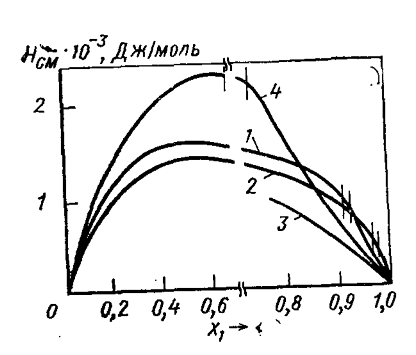
Значения f_{α}^{∞}, рассчитанные с помощью (2), для многих систем удовлетворительно согласуются с данными, полученными методами ДС-калориметрии и поляризационной микроскопии [41].

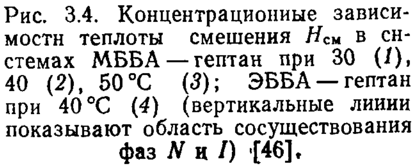
Сведения о концентрационных зависимостях функций смешения в системах, содержащих мезоморфные фазы, немногочисленны и, как уже отмечалось, в основном относятся к системам НЖК — летучий немезоген. Для растворов летучих немезогенов представляется возможным проводить измерения давления (активностей компонентов) в достаточно широкой концентрационной области. Так, определены [43—45] активности гептана, бензола и тетрахлорида углерода в метоксибензилиденпропиланилине и гептана в МББА и ЭББА. Во всех этих системах наблюдаются положительные отклонения от идеальности, особенно резко проявляющиеся в области устойчивости анизотропной фазы. К возможным факторам, объясняющим эти особенности анизотропной фазы, относится уменьшение энтропийного вклада, что вызвано ограничением вращательной подвижности молекулы немезогена, увеличением доли ее *транс*-конформаций (в случае *н*-алканов) [43].

Для молекулярно-статистического исследования специфических особенностей межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах необходимы энтропийные характеристики, поэтому сведения об активностях компонентов должны быть дополнены надежными калориметрическими данными о теплотах смешения ($H_{см}$). Однако результаты измерений $H_{см}$ во всей концентрационной области опубликованы пока лишь в [46] (рис. 3.4), а в [47] — для изотропной фазы. Оказывается, что смешение немезогена с НЖК (МББА и ЭББА) происходит эндотермично в обеих фазах. Наблюдается резкий максимум на кривых парциальных мольных энтальпий и энтропий смешения в анизотропной фазе вблизи концентрационной границы ее устойчивости. Отметим, что на возможность такого характера этих зависимостей от состава (в системе МББА — бензол) указано в [44], где приведены результаты прецизионных измерений давления, полученных для нескольких температур.

3.1.4. ЛИОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) могут существовать только в среде растворителя. Основными структурными единицами ЛЖК в отличие от термотропных ЖК являются не одиночные молекулы, а мицеллы, представляющие собой сложные ассоциаты многих частиц. ЛЖК — это термодинамически устойчивые периодические коллоидные структуры.




Рис. 3.4. Концентрационные зависимости теплоты смешения $H_{см}$ в системах МББА — гептан при 30 (*1*), 40 (*2*), 50 °С (*3*); ЭББА — гептан при 40 °С (*4*) (вертикальные линии показывают область сосуществования фаз *N* и *I*) [46].

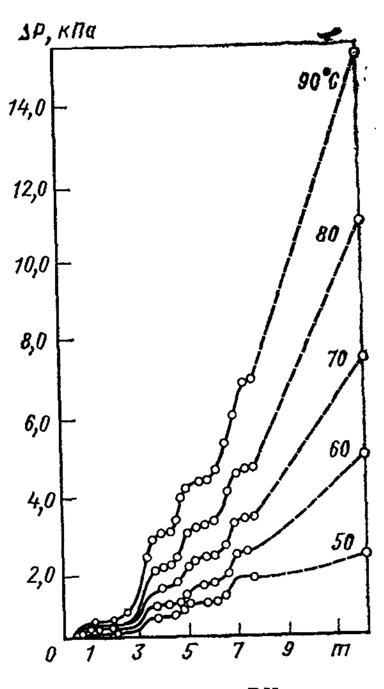


Рис. 3.5. Зависимость разности давлений ΔP воды и раствора РК от моляльности m раствора при разных температурах [56].

Глубокий интерес к изучению мезоморфных систем этого типа, как уже говорилось, вызван актуальными проблемами биологии и медицины. Однако этот аспект проблемы выходит за рамки настоящей работы; ограничимся здесь рассмотрением некоторых публикаций последних лет, относящихся к данной области [17, с. 249; 48, 49].

Все обзорные работы [49—53], посвященные лиотропному мезоморфизму, начинаются с описания типов молекулярной упорядоченности, обнаруженных главным образом с помощью поляризационно-микроскопического метода и рентгеноструктурного анализа. Это закономерно, так как интерпретация макроскопических величин невозможна без привлечения данных о структуре мезофаз. Проблема полиморфизма в ЛЖК является очень сложной ввиду многообразия форм молекулярной упорядоченности. С достаточной достоверностью установлена структура следующих мезоморфных фаз: гексагональной (*M*), кубической (*C*), пластинчатой (*N*), сложной гексагональной (*H*). Внутренняя часть коллоидных агрегатов (мицелл) в фазах *M*, *C*, *N* заполнена углеводородными цепями в квазижидком состоянии, полярные или ионизированные группы молекул ПАВ располагаются на внешней поверхности мицелл, в так называе-

мых инвертированных фазах — на внутренней поверхности мицелл, заполненных водным раствором. Коллоидными агрегатами фаз M и N являются соответственно цилиндры и плоские пластины, диаметр и толщина которых во всем концентрационном интервале существования мезофаз остаются постоянными с точностью ±0,05 нм. Фаза C является оптически изотропной; предполагается, что она может проявляться в двух модификациях: в виде гранецентрированной структуры сферических мицелл и в виде коротких стержней или бислойных мицелл [53, 54], образующих непрерывную сетку. Строение второй из этих модификаций еще точно не установлено. Скривен [55] выдвинул принципиально новую идею о представлении этой фазы в виде биконтинуальной структуры с минимальной периодической поверхностью, в которой фаза ПАВ не является дисперсной, а, как и водная фаза, заполняет пространство непрерывно.

Экспериментальные термодинамические исследования ЛЖК направлены на изучение диаграмм состояния и термодинамических функций смешения. Рассмотрим некоторые результаты этих исследований, сопоставив их с информацией о структуре мезофаз. Полиморфные превращения в системах с ионогенными ПАВ находят четкое отражение в значениях активности воды a_{aq} (давлении насыщенного пара) и характере зависимости этих функций от состава. Подробные исследования выполнены для систем соль жирной кислоты — вода [56, 57]. На концентрационных зависимостях функции a_{aq} в этих системах отмечается несколько горизонтальных участков, которые отвечают переходам I рода между сосуществующими фазами (рис. 3.5). Положение участков постоянной a_{aq} удовлетворительно согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [58]. Некоторые мезофазы не были обнаружены в термодинамическом эксперименте, что можно объяснить либо крайне узкими областями существования и сосуществования этих фаз [59], либо тем, что переходы между мезофазами не являются ФП I рода.

Своеобразной является зависимость от состава раствора средних коэффициентов активности ($f_{\pm}$) коллоидных электролитов типа натриевых [57] и калиевых [56] мыл. На значениях этих коэффициентов сказывается анионная полимеризация, ассоциация ионов и мицелл. В сравнении с обычными (1 : 1) электролитами коэффициенты $f_{\pm}$ мыл очень малы (меньше на 1—2 порядка при сравнении растворов одинаковой моляльности), причем наиболее резкое падение значений $f_{\pm}$ происходит в области мицеллярных растворов, а в пределах сосуществования мезофаз $f_{\pm}$ изменяются незначительно. Для систем с неионогенными ПАВ (α-моноглицериды жирных кислот [60]) закономерности изменения коэффициентов активности от состава качественно аналогичны. Отчасти это может быть объяснено сходством строения пластинчатой фазы в системах с ионогенными и неионогенными ПАВ, на что указывают результаты рентгеноструктурного анализа.

Данных о термодинамических функциях смешения лиотропных систем весьма мало. Калориметрические измерения энтальпий смешения ($H_{см}$) выполнены только для водных растворов полиоловых эфиров [61] и α-моноглицеридов [60] и для тройной системы пентанол — вода — октаноат натрия [62]. Характерно, что наибольшие изменения $H_{см}$ происходят при изменении состава в пределах существования анизотропных фаз, в то время как переходы между фазами не сопровождаются значительными изменениями энтальпии. Измерения $H_{см}$ в бинарных системах используют для оценки энтропийного вклада в избыточную энергию Гиббса ($G_{изб}$); установлено, что $G_{изб}>0$, причем $TS_{изб}<0$ и $|TS_{изб}|>H_{см}$ [60, 61], т. е. основной вклад в $G_{изб}$, определяющий энергетику образования ЛЖК, вносит энтропийная составляющая.

При введении в жидкокристаллические структуры ПАВ — вода нерастворимого в воде вещества мезофазы могут существовать в большом интервале температур и концентраций, однако эффект солюбилизации в мицеллах может быть выражен слабо [63]. Добавки растворенных в воде спиртов и небольших количеств солей разрушают структуру фаз ЛЖК, что связано с увеличением растворимости ПАВ, с изменением структуры двойного электрического слоя на границе вода — ПАВ и с другими факторами [64, 65].

В связи со сложностью и многообразием лиотропных мезофаз при термодинамических исследованиях стоит задача разработки новых принципов выполнения эксперимента, чтобы получить дополнительную информацию о свойствах ЛЖК. Так, предложены [66] методы, позволяющие из измерений активности воды и осмотического давления получать количественную информацию о взаимодействии между слоями в ламеллярной фазе, вызванном отталкиванием молекул воды, связанных с полярными группами ПАВ на поверхности слоев.

Мицеллярные растворы и лиотропные мезофазы являются микрогетерогенными системами. Их теоретическое рассмотрение следует проводить с использованием термодинамического аппарата, разрабатываемого для ансамбля малых объектов. Большинство выполненных исследований относится к мицеллярным растворам, т. е. к свободным дисперсным системам [67, 68]. Русанов в рамках единого фазово-химического подхода установил связь между поверхностным натяжением мицелл, распределением по размерам и критической концентрацией мицеллообразования, рассмотрел полиморфизм мицелл [68].

При изучении полиморфизма необходимо учитывать взаимодействие коллоидных агрегатов. Основная проблема заключается в отыскании наиболее устойчивой модификации и областей существования стабильных структур путем вычисления энергии Гиббса системы в целом. В общем виде для системы ионогенное ПАВ — вода такую проблему впервые поставил Веннерстрем с сотр. [69]; в исследованиях предыдущих лет

проведено сопоставление энергии Гиббса каждой из мезофаз как фактора, определяющего их относительную устойчивость [70, 71].

Основной вклад в энергию Гиббса лиотропной системы согласно [69] вносят гидрофобный эффект, обусловленный разницей в энергетике взаимодействия ПАВ с окружающими молекулами в водной среде и в мицелле; электростатический эффект; энтропия смешения агрегатов; межфазная поверхностная энергия. Путем минимизации энергии Гиббса всей системы определены оптимальные размеры агрегатов (толщина пластин, радиус сферической или цилиндрической мицеллы). Для растворов калиевых мыл получено [69] количественное соответствие экспериментальных и теоретических значений для составов сосуществующих мезофаз, рассчитанных из условий равенства химических потенциалов каждого из компонентов в этих фазах. В рамках этой модели определены и термодинамические характеристики инвертированных структур.

Однако, несмотря на то что теория, развитая в работе [69], в ряде аспектов хорошо согласуется с опытом, ее можно считать лишь одной из попыток создания молекулярной теории лиотропных систем. Для последовательного теоретического описания необходимо знать зависимости поверхностного натяжения от размера мицеллы, а для несферических мицелл — и распределение поверхностного натяжения по их поверхности. В работе [69] использованы очень упрощенные варианты этих зависимостей.

Строгое рассмотрение подобной задачи проведено в упомянутой выше работе [68] на примере некоторых моделей мицелл в предположении, что мицеллы не взаимодействуют друг с другом. Необходимый в лиотропных системах учет взаимодействия молекулярных агрегатов особенно сложен в том случае, если они имеют несферическую форму. При решении этого вопроса полезными могут оказаться методы, развиваемые в молекулярно-статистической теории систем с частицами анизотропной формы, используемых в качестве моделей термотропных ЖК.

3.2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

3.2.1. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖК

Основной проблемой статистической термодинамики жидкокристаллического состояния, как и термодинамики других агрегатных состояний, является нахождение количественной связи между макроскопическими свойствами и характеристиками образующих систему частиц. Началом исследований в этой области теории ЖК можно считать ставшие ныне классическими работы Онзагера [72], Флори [73], Майера и Заупе [74]. Цель

молекулярно-статистических исследований жидкокристаллического состояния — установить причину дальнего ориентационного упорядочения и возникновения частичной трансляционной периодичности, а также предсказать число и тип термодинамически устойчивых модификаций вещества.

ЖК изучают с помощью машинного моделирования и аналитических методов, развитых и применяемых в теории жидкостей, плотных газов и других неидеальных систем. Ведущая роль отводится приближенным теориям, в которых в явном виде задается потенциал парного взаимодействия; для НЖК широко используются и решеточные модели.

При создании модели, адекватно описывающей реальные объекты, необходимо учитывать, что жидкие кристаллы состоят из многоатомных органических молекул несферической формы и могут содержать концевые радикалы различной гибкости; значительные трудности представляет корректный учет межмолекулярных взаимодействий.

В многочисленных работах исследовали главным образом системы, состоящие из жестких несферических частиц. В этом случае исключаются эффекты, связанные с влиянием гибкости концевых радикалов молекул, а внимание акцентируется на анизотропии сил межмолекулярного взаимодействия как основном факторе, определяющем способность вещества к образованию мезоморфных фаз.

Важнейшей характеристикой жидкокристаллического состояния является вероятностная функция распределения ориентаций относительно оси преимущественного ориентирования мезофазы. Выразим эту функцию через характеристики ансамбля N жестких несферических частиц, используемого в качестве модели мезоморфной фазы [75].

Потенциальная энергия U_N системы по предположению аддитивно складывается из энергий взаимодействия пар молекул. Положение каждой молекулы в объеме V характеризуется координатами $\vec{r}$ ее центра инерции и набором эйлеровых углов $\Omega=\{\theta, \psi, \varphi\}$, определяющих ее ориентацию относительно неподвижной системы координат. Допускается, что направление директора совпадает с осью z этой координатной системы. Конфигурационный интеграл Q_N, n-частичная функция распределения $\rho^{(n)}$ и n-частичная корреляционная функция $g^{(n)}$ определяются известными соотношениями:

$$Q_N=(N!(8\pi^2)^N)^{-1}\int\ldots\int \exp(-\beta U_N)\,d\vec{X}_1\ldots d\vec{X}_N \equiv Z_N/N!\,(8\pi^2)^N \quad (3)$$

$$\rho^{(n)}(\vec{X}_1,\ldots,\vec{X}_n)=(N!/(N-n)!Z_N)\int\ldots\int \exp(-\beta U_N)\,d\vec{X}_{n+1}\ldots d\vec{X}_N \quad (4)$$

$$g^{(n)}=\rho^{(n)}\Big/\prod_{i=1}^{N}\rho^{(1)}(\vec{X}_i) \quad (5)$$

где $\beta=1/kT$; $d\vec{X}_i=d\vec{r}_i d\Omega_i$ ($d\vec{r}_i$ — элемент объема; $d\Omega_i$ — элемент протяженности в пространстве угловых переменных i-й частицы).

В НЖК $\rho^{(1)}(\vec{X}_1)=\rho f(\Omega_1)$, $\rho=N/V$, как и в изотропной жидкости. С помощью $f(\Omega_1)$ — функции распределения ориентаций — и задается характер дальней ориентационной упорядоченности в системе жестких частиц. Распределение ориентаций аксиально-симметричных частиц характеризуется функцией одного аргумента — угла θ между длинной осью частицы и директором. Если молекула НЖК имеет две плоскости симметрии, то $f(\Omega)d\Omega=f(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$ (где φ — угол собственного вращения молекулы).

Макроскопическими характеристиками структуры ЖК служат параметры порядка, определяемые через функцию $\rho^{(1)}$ и в общем случае нормируемые так, что они обращаются в нуль в изотропной фазе. Ранее в уравнении (1) был введен параметр ориентационного упорядочения η, который через $f(\theta)$ можно выразить следующим образом:

$$\eta=\int_0^{\pi} P_2(\cos\theta) f(\theta)\sin\theta d\theta, \qquad P_2(\cos\theta)=(3\cos^2\theta-1)/2$$

При детальном описании ориентационной упорядоченности в системе молекул, имеющих 2 плоскости симметрии, необходим еще один параметр:

$$\sigma={}^3/_2\langle\sin^2\theta\cos 2\varphi\rangle$$

Для СЖК одночастичная функция распределения $\rho^{(1)}$ зависит и от $\vec{r}$, и от Ω. Структура таких фаз выражается посредством трансляционного, ориентационного и смешанного параметров порядка.

Переходя к характеристике методов молекулярно-статистического описания ЖК, еще раз подчеркнем, что центральное место в них занимают приближенные методы. Строгие методы теории, базирующиеся на молекулярных функциях распределения, требуют знания бинарной коррелятивной функции $g^{(2)}$, определяющей локальную структуру вещества, т. е. положение и ориентацию ближайших соседей частицы. (Учет эффектов ближнего порядка особенно важен при количественном описании предпереходных явлений в ЖК.) Однако расчет $g^{(2)}$ проведен к настоящему времени в рамках суперпозиционного приближения [76] только для систем, являющихся моделями НЖК, и лишь при использовании наиболее простых функций потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия $u(\vec{r}_{12},\Omega_1,\Omega_2)$ ($\vec{r}_{12}$ — вектор, соединяющий центры масс). В основе большинства моделей ЖК, в особенности мезофаз с частичным позиционным порядком, лежит концепция среднего молекулярного поля, согласно которой пренебрегают

возмущением от ближайших соседей. В результате строгое соотношение (5) заменяется приближением

$$\rho^{(2)}(\vec{X}_1,\vec{X}_2)\approx\rho^{(1)}(\vec{X}_1)\rho^{(1)}(\vec{X}_2) \qquad (6)$$

Согласно этой концепции истинное взаимодействие всех частиц системы $U_N(\vec{X}_1,\ldots,\vec{X}_N)$ заменяется самосогласованным внешним полем, действующим на каждую частицу со стороны остальных. Центральным моментом метода среднего молекулярного поля является нахождение самосогласованного потенциала (СП), на основании которого исследуют вклад в термодинамические свойства системы, обусловленный дальним ориентационным и позиционным порядками (вклад относительно неупорядоченной системы). Если изучается НЖК, то СП $\psi(\Omega_1)$ определяется только ориентацией данной (первой) частицы относительно директора; его вычисляют путем усреднения парного потенциала $u(\vec{r}_{12},\Omega_1,\Omega_2)$ по аргументам $\vec{r}_{12}$ и Ω_2 [75]:

$$\psi(\Omega_1)=\rho\iint u(\vec{r}_{12},\Omega_1,\Omega_2)f(\Omega_2)d\vec{r}_{12}d\Omega_2 \qquad (7)$$

Вклад в U_N, обусловленный упорядоченностью мезофазы, предполагают равным сумме самосогласованных потенциалов. Этим достигается существенное упрощение статистической задачи, связанной с вычислением параметров порядка и изменений термодинамических функций при мезоморфных ФП. Именно в рамках среднеполевого приближения выполнены основные исследования смектических ЖК и мезофаз, образованных дискообразными молекулами. Обсуждение этих исследований см. в разд. 2.3.

Системы, являющиеся модельными для НЖК, изучают также методами теории возмущений [77, 78], степенных разложений термодинамических функций [72, 79] и масштабной частицы [80—82]. Отсутствие достаточно надежной информации о свойствах совокупности несферических частиц, которую можно было бы использовать в качестве системы сравнения при изучении объектов с разными модельными потенциалами взаимодействия, затрудняет широкое использование теории возмущений для мезоморфных систем. Метод степенных разложений из-за плохой сходимости при плотностях, соответствующих конденсированному состоянию, не может быть использован для анализа индивидуальных ЖК. Известно, однако, что он является эффективным при исследовании термодинамических свойств растворов малой плотности. Онзагер модифицировал этот метод для анализа ориентационного упорядочения в бинарной системе — жестких сфероцилиндров в инертном растворителе [72]. Из-за сложности оценки вириальных коэффициентов выше второго разложения энергии Гиббса обрывается на члене, линейном относительно плотности, вследствие чего мо-

дель пригодна для систем, где фазовый переход NI происходит при малых плотностях, а это характерно для растворов жестких макромолекул.

Наиболее эффективным оказался метод масштабной частицы, который, как известно, дает достаточно точное уравнение состояния для системы твердых сфер. Результаты этой теории, примененные к ансамблю жестких сфероцилиндров, аппроксимирующих молекулы НЖК, совпадают в случае очень длинных частиц с результатами теории Онзагера [72], а в другом крайнем случае — для системы твердых сфер — с выводами, полученными методами молекулярных функций распределения. В ряде аспектов наблюдается хорошая согласованность результатов теории масштабной частицы и модифицированной решеточной модели [83], обсуждаемой ниже. Возможности теории масштабной частицы пока ограничены случаем осесимметричных частиц.

Важную роль в исследованиях НЖК играют модели, в которых функция $f(\theta)$ определяется дискретной. Среди них широкое распространение получила модель решеточного газа — системы, в которой центры тяжести частиц могут занимать не произвольное положение в пространстве, а находятся в узлах геометрической решетки. Эта модель позволяет путем приближенной оценки конфигурационного интеграла (3) рассмотреть системы частиц с симметрией более низкой, чем аксиальная, учесть гибкость концевых радикалов молекул НЖК и эффекты ближнего порядка, допускает распространение на многокомпонентные системы.

К активно развивающимся направлениям исследования ЖК относятся машинные эксперименты на основании методов Монте-Карло и молекулярной динамики. Результаты численных методов могут быть использованы для проверки приближенных молекулярных моделей ЖК и постулируемых модельных потенциалов. Методом молекулярной динамики получены структурные характеристики многих полиморфных модификаций термотропных ЖК, в том числе мезофаз дискообразных молекул [84, 85]. Данные машинного эксперимента дают возможность оценить, какие именно взаимодействия ответственны за специфику структурных и термодинамических свойств ЖК, что особенно важно для малоизученных низкосимметричных мезофаз.

3.2.2. УЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В МОДЕЛЯХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖК

В теории ЖК одним из наиболее дискутируемых является вопрос о характере сил межмолекулярного взаимодействия, стабилизирующих при заданных условиях мезофазу определенной структуры. Достаточно аргументированными можно считать лишь представления о механизме ориентационного упоря-

дочения в НЖК: согласно результатам молекулярно-динамического эксперимента [84] основные качественные особенности структуры НЖК определяются анизотропными силами отталкивания. В связи с этим большое значение приобретает изучение атермической системы жестких несферических частиц, которая в теории НЖК может сыграть такую же важную роль, как система твердых сфер в теории простых жидкостей.

В наиболее простой форме учесть силы стерического отталкивания можно с помощью модели решеточного газа путем рассмотрения конфигурационной статистики системы жестких частиц с дискретной функцией распределения по ориентациям; набор разрешенных направлений задается геометрией решетки. Молекула аппроксимируется совокупностью близлежащих узлов решетки, и из рассмотрения исключаются конфигурации, связанные с двойным заполнением узлов.

Анализ конфигурационной статсуммы в этой модели НЖК успешно проводят с помощью вероятностного метода Флори, развитого им в теории растворов полимеров [73]. Оценка числа конфигураций совокупности $N_1, N_2, \ldots, N_i$ частиц (i — индекс ориентации частицы) основана на подсчете числа ν_i способов размещения $(n+1)$-й частицы с i-й ориентацией. В свою очередь, подсчет ν_i связан с определением числа возможностей занятия данного узла решетки сегментами n частиц, размещенных ранее. Вероятностный характер оценки ν_i позволяет распространить этот метод на системы с молекулами разной формы.

Совокупность жестких стержней размера $r \cdot 1 \cdot 1$ с использованием формализма Флори впервые была рассмотрена Ди Марцио [86]. Одним из важных выводов его работы является следующий: в системе стержней с $r \geqslant 3{,}65$, размещенных в кубической решетке, начиная с некоторого значения плотности, констатируется образование анизотропной фазы ($N_1 > N_2 = N_3$, ось 1 параллельна директору), которая является более стабильной, чем изотропная ($N_1 = N_2 = N_3$).

Более детальная модель НЖК предложена в работе [87]. Авторы предполагают, что частицы имеют жесткое ядро размера $r \cdot 1 \cdot 1$ и гибкие концевые радикалы. Благодаря учету гибкости молекул удается существенно уменьшить расхождение в экспериментальных и теоретических значениях скачка плотности и параметра порядка, наблюдающееся для модели жестких частиц.

Характерной особенностью ЖК является то, что их молекулы (и их ядра) имеют симметрию более низкую, чем аксиальная*. Роль стерических факторов удобно изучать на системе, состоящей из несимметричных параллелепипедов, т. е. частиц размера $r \cdot p \cdot q$. Решеточный газ таких частиц исследован в [88] с помощью вероятностного метода Флори — Ди Марцио. Суще-

* Так, молекула n-азоксианизола (ПАА) — одного из типичных НЖК — может быть аппроксимирована плоской пластиной размера $1{,}52 \cdot 0{,}52 \cdot 0{,}34$ нм.

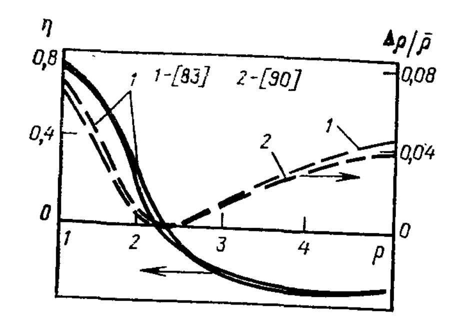


Рис. 3.6. Кривые зависимости η и $\Delta\rho/\bar{\rho}$ от p для системы параллелепипедов с размерами $r=5$, $1\leqslant p\leqslant 5$, $q=1$.

ствует другой подход, дающий возможность оценить степень приближенности расчета по решеточной модели на основании точного расчета вириальных коэффициентов газа из частиц — параллелепипедов, число возможных ориентаций которых ограниченно, но распределение центров масс является непрерывным [89]. В связи с этим отметим следующее. Очевидно, что модель решеточного газа описывает свойства континуальной молекулярной системы тем лучше, чем меньше объем, приходящийся на узел решетки, по сравнению с объемом частицы. При использовании аналитических выражений для термодинамических функций решеточной системы параллелепипедов [83, 88] возможен переход к модели с непрерывными трансляционными координатами, что существенно уточняет описание НЖК.

На рис. 3.6 представлены характеристики системы несимметричных частиц (параметр порядка и скачок плотности) в точке ФП NI, рассчитанные с помощью моделей [83, 90] для параллелепипедов с размерами $r=5$, $1\leqslant p\leqslant 5$, $q=1$. Ориентационный параметр порядка связан с долями x_k частиц с ориентацией k соотношением:

$$\eta=\sum_{k=1}^{6}(x_k/2)\,(3\cos^2\theta_k-1)=(3s-1)/2$$

где θ_k — угол между $\vec{n}$ и осью r частицы с ориентацией k; $x_1+x_2=s$ — доля частиц, у которых ось r параллельна $\vec{n}$.

Результаты вычислений наглядно иллюстрируют влияние асимметрии формы частиц на свойства системы. При возрастании p стержень превращается в плоскую пластину, и возникает одноосная планарная структура, моделирующая нематическую фазу дискообразных молекул.

При наиболее последовательном подходе распределение частиц по ориентациям необходимо рассматривать как непрерывное. В рамках решеточной модели стержней попытка перехода к непрерывному распределению $f(\theta)$ предпринята в работах Флори [73, 91]. Линейный стержень длиной r заменяется на совокупность y молекулярных единиц, каждая из которых состоит из r/y узлов решетки. Параметр $y\sim\sin\theta$, т. е. зависит от ориентации частицы относительно директора. Из-за специфики построения функции $f(\theta)$, связанной с делением молекулы на сегменты, модель Флори в основном находит применение при исследовании упорядочения в системах частиц с достаточно большим осевым отношением.

В нерешеточных моделях способы нахождения функционала энергии Гельмгольца $F[f(\theta)]$ опираются главным образом на подход Онзагера [72] и теорию масштабной частицы [80, 81]. Вариационная задача, связанная с нахождением равновесной функции $f(\theta)$, оказывается весьма сложной и решена к настоящему времени только для системы из аксиально-симметричных молекул. В табл. 3.1 представлены данные о ФП NI, рассчитанные в рамках модели газа из частиц-параллелепипедов [88] и теории масштабной частицы при дискретном (А) и непрерывном (Б) распределении по ориентациям [80, 81]; осевое отношение частиц $\gamma=3$. В этой же таблице для сравнения приведены экспериментальные данные для ПАА ($\gamma\approx 2{,}9$); неадекватность теории и эксперимента вызвана прежде всего тем, что в теории учитываются только силы отталкивания.

Как видно, все модели предсказывают существование ФП I рода, свойственного реальным НЖК. Однако взаимная согласованность различных теоретических подходов неудовлетворительна, что свидетельствует о несовершенстве молекулярно-статистической модели несферических частиц с дальним ориентационным порядком.

Рассмотренные теоретические методы пока не используют для изучения смектических фаз. В [92] исследована конфигурационная статистика жестких стержней в двумерной решетке. На основании единого выражения для статсуммы, пригодного для описания фаз I, N и S_A, показано, что одномерный позиционный порядок не может стабилизироваться только силами стерического отталкивания.

Таблица 3.1. Параметры перехода NI для атермических модельных систем и для ПАА

Параметр	Теория масштабной частицы		Модель газа из частиц — параллелепипедов	ПАА
	А	Б		
η	0,682	0,491	0,673	0,40
$\bar{\rho}v_0$	0,324	0,556	0,440	0,62
$\Delta\rho/\bar{\rho}$	0,049	0,010	0,025	0,0035
$\Delta S_{NI}/Nk$	0,295	0,327	0,252	0,218
Pv_0/kT	1,934	16,72	4,30	0,004

Примечание. v_0 — Объем молекулы; Pv_0/kT — фактор сжимаемости; $\bar{\rho}=(\rho_I+\rho_N)/2$.

3.2.3. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В предыдущем разделе были рассмотрены аспекты теории ЖК, связанные со стерическими факторами. В большинстве моделей ЖК, где учитывается притяжение между молекулами, применяется приближение самосогласованного поля. Впервые оно было использовано Майером и Заупе, разработавшими в конце 50-х годов теорию нематического упорядочения [74], впоследствии неоднократно модифицировавшуюся многими исследователями и распространенную на мезоморфные фазы более сложного типа. Согласно этой теории причиной стабилизации нематической фазы является диполь-дипольная составляющая анизотропных дисперсионных сил; вклад, обусловленный анизотропными силами отталкивания, не учитывается. Теория Майера и Заупе удовлетворительно описывает температурную зависимость параметра порядка, предсказывает важную роль анизотропии поляризуемости в образовании НЖК-фазы. Однако очевидно, что при создании более последовательной теории необходимо принимать во внимание эффекты ближнего порядка и анизотропию сил отталкивания.

В ряде публикаций последнего времени [90, 93] для описания НЖК рассматривается подход, обобщающий вандерваальсову теорию простых жидкостей для системы жестких частиц с ориентационно-зависимыми взаимодействиями. Ее энергия Гельмгольца складывается из энергии атермической системы, рассчитываемой в рамках какой-либо из рассмотренных выше моделей, и составляющей $\sim \int f(\Omega)\Psi(\Omega)\,d\Omega$, обусловленной притяжением. Потенциал $\Psi(\Omega)$ вычисляют по (7), причем усредняется притягивательная часть $u_a(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ парного потенциала. При рассмотрении притяжения сложных несферических молекул жидкого кристалла прибегают к упрощенному описанию, согласно которому

$$u_a(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = v(r_{12}) + w(r_{12}) P_2(\cos\theta_{12}) \quad (8)$$

где θ_{12} — угол между длинными осями молекул.

В качестве модели НЖК в [93] рассмотрена система сфероцилиндров, между которыми действуют дисперсионные силы по закону: $v(r_{12}) \sim r_{12}^{-6}$, $w(r_{12}) \sim r_{12}^{-6}$. Среднеполевое усреднение приводит к следующему самосогласованному потенциалу, широко используемому в теории НЖК:

$$\Psi(\Omega) = -|A_1|\rho - |A_2|\rho\eta P_2(\cos\theta) \quad (9)$$

где A_1 и A_2 — параметры, не зависящие от ρ и T.

Важным выводом ван-дер-ваальсовой теории НЖК является следующий: основной вклад в A_2 определяется изотропной составляющей $v(r_{12})$ потенциала (8). Другими словами, в отличие от выводов теории Майера и Заупе СП является ориен-

Таблица 3.2. Расчетные и экспериментальные параметры перехода NI для ПАА

Параметр	Модель Ван-дер-Ваальса		Теория возмущений [77]	ПАА
	сфероцилиндры [81]	сферы [77]		
T_{NI} (К)	410*	408*	409*	409
η	0,542	0,437	0,473	0,40
$\rho_N v_0$	0,454	0,593	0,596	0,62
$\Delta\rho/\rho_N$	0,440	0,0038*	0,0102	0,0035
$\Delta S_{NI}/Nk$	0,887	0,542	0,590	0,218
Γ	3,90*	1,00	3,96*	4,0
γ	3	1	1,464	2,9

Примечание. Звездочкой отмечены параметры перехода, которые использовали для определения параметров потенциала A_1 и A_2; $\Gamma(T) = (\rho_N/T)(\partial T/\partial \rho_N)_\eta$.

тационно-зависимым вследствие анизотропии сил отталкивания, а анизотропия сил притяжения играет существенно меньшую роль. Математически это выражается в том, что интегрирование в (7) проводится по области, где исключено перекрывание молекул.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в молекулярно-статистическом описании НЖК, теорию этой мезоморфной фазы нельзя считать завершенной. В значительной степени это обусловлено трудностями адекватного учета анизотропии сил отталкивания. Состояние теории иллюстрируют приведенные в табл. 3.2 характеристики ФП NI в ПАА, рассчитанные с помощью теории возмущений (где в качестве стандартной выбрана система твердых сфер) и модели Ван-дер-Ваальса при аппроксимации молекул сферами и сфероцилиндрами.

Как видно из таблицы, соответствие теории эксперименту является полуколичественным, что характерно и для результатов, полученных на основании СП [уравнения (9)] для n,n'-алкилцианобифенилов и для анизилиден-n-аминофенилалканоатов [94]. Противоречивым кажется то обстоятельство, что наиболее хорошо эксперимент соответствует теории при использовании в качестве модели системы твердых сфер. Простейшее объяснение этого результата заключается в допущении кластерного строения НЖК, согласно которому модельными частицами нужно считать не одиночные молекулы, а небольшие молекулярные агрегаты приблизительно сферической формы [75].

Как уже отмечалось ранее, в наиболее последовательном подходе необходимо принимать во внимание существование различных конформаций концевых радикалов в молекулах многих НЖК. Вычисления характеристик ФП NI проведены Марчелья [94]: учтены вклады от взаимодействия каждого сегмента алкильной цепи с внешним молекулярным полем и вклады,

описывающие различие во внутренних энергиях различных конформаций. Число возможных конформаций достаточно длинных молекул очень велико, и даже при учете нескольких из них вычисления оказываются весьма трудоемкими. Наиболее важным результатом теории является предсказание четно-нечетной альтернации величин T_{NI}, ΔS_{NI} и η в гомологических сериях НЖК.

Термодинамические свойства смектических ЖК и мезогенов дискообразных молекул по сравнению с таковыми для НЖК изучены существенно меньше. Их исследования в значительной степени стимулировали известные работы Мак-Миллана [95, 96], обсуждавшиеся, в частности, в монографии [7]. Ограничимся формулировкой основной задачи и изложением результатов исследований последних лет. Анализ вклада в энергию системы, обусловленного ориентационной и трансляционной упорядоченностями, проводится в приближении среднего поля; СП априорно строится с учетом трансляционной периодичности структуры фазы. В СП введен параметр $\alpha=2\exp(-b^2)$, $b\sim\sim r_0/l$ [где l и r_0 по порядку соизмеримы соответственно с длиной (радиусом) стержня (диска) и размером ароматического ядра; параметр α симбатно возрастает с ростом номера гомолога]. Важнейшим следствием теории Мак-Миллана и более поздних исследований [95—97] является предсказание полей устойчивости изотропной, нематической и трансляционной упорядоченных фаз в переменных приведенная температура — параметр α, другими словами, анализ возможных фазовых превращений в гомологических сериях.

Модельные расчеты энтропии перехода и параметра трансляционного и ориентационного порядка послужили толчком к интенсивному изучению механизмов мезоморфных ФП, в том числе и возвратного мезоморфизма. Согласно [95] при $\alpha>>0{,}98$ возможен ФП I рода S_AI, в то время как при более низких α наблюдается ФП S_AN и при повышении температуры — ФП NI. При $\alpha<0{,}70$ превращение S_AN будет ФП II рода. Для веществ из дискообразных молекул столбчатая (C) мезофаза переходит в изотропную при $\alpha\geqslant0{,}8$, а при меньших α возможны переходы IN, NC [97]. В этих системах в силу больших различий в структуре фаз все ФП могут быть только I рода. Это следствие теории подтверждается значительными теплотами перехода CN [9] по сравнению, например, с ΔH для ФП S_AN. Аналогичный результат, подтверждающийся калориметрическими исследованиями [12], наблюдается и для превращений из низкосимметричных (B, G, H) в высокосимметричные (A, C) смектические фазы [96].

Необходимо отметить, что интерпретация механизма ФП между низкосимметричными смектическими фазами не всегда однозначно укладывается в теоретические рамки модельных представлений [96]. Например, согласно феноменологическому анализу [8], образование низкосимметричных фаз не связано с

возникновением упорядоченности диполей, как это постулируется в молекулярно-статистической модели [96].

Теория Мак-Миллана непротиворечиво объясняет специфику физико-химических свойств жидких кристаллов, молекулы которых имеют сильную полярную группу [98], интересных прежде всего тем, что в них может наблюдаться явление возвратного мезоморфизма. Примером такого рода мезогенов являются несимметричные n,n'-замещенные дифенилы X—$(C_6H_4)_n$ — Y (где X = Alk, AlkO, Y = CN). При коротких радикалах размер ароматического ядра соизмерим с длиной всей молекулы $(r_0\approx l)$, и, следовательно, в силу малости параметра α возможно образование только мезофазы типа N, что и наблюдается на опыте. У более высоких гомологов образуется смектическая A фаза, устойчивость которой можно объяснить существованием димеров, состоящих из антипараллельно связанных молекул; для такого димера отношение b будет меньше, чем для одиночной молекулы, параметр α возрастает, что и приводит к образованию S_A-фазы. При насыщении смектических слоев ядрами димерных частиц возрастает стерическое отталкивание, вследствие чего нарушается слоистая смектическая структура, и образуется возвратная нематическая фаза.

В рассмотренных выше модельных системах в явной форме учитывается потенциал межмолекулярного взаимодействия, что в связи с аналитическими трудностями статистической задачи налагает определенные ограничения на возможности теоретических методов. Для физико-химических исследований важно развитие приближенных моделей, в частности решеточных, позволяющих получить наглядную информацию о влиянии формы частицы, направленности взаимодействий, различия в энергетике взаимодействия ядер и концевых радикалов молекулы. Соответствующие эксперименту тенденции изменения величин ΔS_{NI}, T_{NI}, η, за исключением, однако, четно-нечетного эффекта, выявлены в ранее упомянутой решеточной системе частиц с ядрами $r\cdot1\cdot1$ и радикалами ограниченной гибкости в приближении Брэгга — Вильямса [87]. Детализация такой модели, связанная с более реалистичным описанием формы ядра молекулы [83, 88], несомненно, будет полезна при создании более последовательной теории. Тем не менее наибольшего успеха, по-видимому, можно ожидать при применении таких приближеных методов к бинарным системам, когда в качестве основной задачи ставится изучение концентрационных зависимостей термодинамических функций и упорядоченности образующих систему фаз.

3.2.4. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Термодинамические функции и фазовые равновесия в растворах мезогенов изучены несравненно меньше, чем в системах, образованных изотропными жидкостями. Теоретические

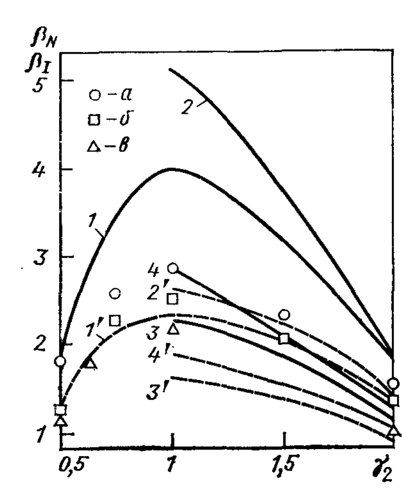


Рис. 3.7. Значения производных β_N, β_I в зависимости от осевого отношения γ_2 молекулы немезогена [103] (пунктир соответствует изотропиой фазе):

1, *1'*, *2*, *2'* — растворы НЖК с $\gamma_1=3$; *3*, *3'*, *4*, *4'* — растворы НЖК с $\gamma_1=2{,}5$ при $r_2p^2_2=12$ и 16 соответственно; *а*, *б* — β_N для систем, в которых $v_1/v_2=0{,}848$, $\gamma_1=3$; $p_1=2$ и 3 соответственно; *в* — при $\Delta v \to 0$.

исследования бинарных мезоморфных систем находятся в той стадии развития, когда возможна лишь качественная интерпретация структурных и термодинамических характеристик. Наибольшее число работ выполнено в предположении дискретного характера ориентационного распределения, в основном в рамках решеточной модели [87, 99—103]. Методы, в которых оперируют потенциалом парного взаимодействия в явной форме, малодоступны прежде всего вследствие отсутствия информации о потенциалах смешанного взаимодействия.

При исследовании растворов НЖК наиболее результативными оказались модели двухкомпонентного решеточного газа из частиц — параллелепипедов [103] и смесей, в которых молекулы НЖК аппроксимированы частицами, имеющими жесткое ядро и гибкие концевые радикалы [87]. Модель, разработанная в [87], качественно воспроизводит закономерности в концентрационных зависимостях активностей компонентов [36, 43], в предельных характеристиках *н*-алканов в НЖК [41] и в предсказании поля устойчивости анизотропной фазы.

Как уже указывалось, поиск возможностей количественного описания систем, содержащих НЖК, связан с созданием модели, в рамках которой допустима наиболее адекватная аппроксимация молекул компонентов реальной системы. С позиций рассмотренных выше представлений о роли сил отталкивания в стабилизации НЖК более подробно остановимся на результатах вычислений фазовых равновесий и ориентационной упорядоченности в атермической смеси частиц — параллелепипедов [103].

Линии сосуществования фаз *N* и *I* в растворах НЖК (параллелепипеды с осевым отношением $\gamma_1=2{,}5$; 3) представлены в виде зависимостей $\beta_\alpha(\gamma_2)$ ($\alpha=I$, N) на рис. 3.7 (где $\gamma_2=r_2/p_2$ — осевое отношение молекулы немезоморфного компонента). Выбранные значения соответствуют таковым для типичных НЖК: например, для МББА и ПАА $\gamma_1=2{,}9$ и 2,5 соответственно. В качестве моделей частиц немезогена выбраны стержни ($\gamma_2>1$), кубы ($\gamma_2=1$) и плоские пластины ($\gamma_2<1$). Из расчетных данных следует, что понижение температуры ФП *NI*

при внедрении в НЖК немезоморфной примеси тем значительнее, чем крупнее молекула немезогена и чем сильнее выражена у нее глобулярность.

Таким образом, модель качественно воспроизводит тенденции в экспериментальных исследованиях (см. разд. 3.2.1), связанных с влиянием на НЖК немезоморфного компонента.

Существенное уточнение модели достигается при переходе от дискретных к непрерывным трансляционным координатам. На это обстоятельство уже указывалось выше при обсуждении однокомпонентных систем. Действительно, из приведенных на рис. 3.7 данных видно, что значения β_α в сильной степени зависят от соотношения объемов частиц системы и объема Δv на узел решетки. Так, для раствора кубов в НЖК с $\gamma_1=3$ ($r_1 \cdot p_1 \cdot p_1=10{,}125$; 81; $r_2 \cdot p_2 \cdot p_2=12$; 96) при уменьшении Δv в ~ 8 раз значения β_N уменьшаются почти в 2 раза, что приводит к значительному улучшению согласия с экспериментальными данными для немезогенов с глобулярными молекулами [34].

Модель решеточного газа из частиц — симметричных параллелепипедов — количественно плохо соответствует эксперименту, если рассматривать параметр порядка η и коэффициенты активности компонентов в анизотропной фазе. Однако тенденции изменения этих величин с температурой и концентрацией качественно сходны в модельных и реальных [36, 39, 43] системах. Отметим также, что достоинством модели, развитой в [103], является возможность ее применения для анализа фазовых равновесий в смесях НЖК.

В последнее время системы типа НЖК — немезоген с молекулами глобулярной формы изучены с помощью метода масштабной частицы, которая путем весьма трудоемких преобразований обобщена на смеси частиц — сфероцилиндров с непрерывным распределением по ориентациям [82]. Рассчитаны линии сосуществования фаз *N* и *I* (величины β_N и β_I) в атермической системе НЖК — немезоген, состоящей из частиц сферической формы. Сопоставим результаты вычислений, полученных в [82] и [83], где исследована модель смеси частиц — параллелепипедов: в смесях частиц — сфероцилиндров ($\gamma_1=2{,}93$) и сфер при соотношении мольных объемов компонентов $v_1/v_2=1{,}150$ и 0,487 $\beta_N=1{,}674$ и 3,195 соответственно, тогда как в смеси частиц — параллелепипедов ($\gamma_1=3{,}00$) и кубов для $v_1/v_2=1{,}111$ и 0,500 $\beta_N=1{,}911$ и 3,241. Как видно, результаты вычислений хорошо согласуются, хотя в модели [83] число возможных ориентаций параллелепипедов ограничено тремя. Это обстоятельство свидетельствует в пользу модели решеточного газа и ее континуального варианта в молекулярно-статистических исследованиях систем с нематической упорядоченностью. Детализация модели должна быть связана с учетом асимметрии частиц и существованием различных конформаций молекул, содержащих жесткие концевые радикалы.

* *
*

Суммируя результаты термодинамических исследований ЖК, следует отметить, что накоплен значительный объем экспериментальных данных о характеристиках ФП индивидуальных мезогенов, о диаграммах состояния бинарных мезоморфных систем. Полученные данные позволяют установить ряд общих закономерностей, выявить особенности термодинамического поведения ЖК. Определенные успехи достигнуты за последние десятилетия в молекулярно-статистической теории термотропных ЖК.

Остается, однако, много теоретических и прикладных проблем, ожидающих своего решения. В частности, очень мало изучены термодинамические свойства низкотемпературных смектических мезофаз, ЖК, образованных дискообразными молекулами, полимерных ЖК. Не решена еще задача создания молекулярно-статистических моделей лиотропных ЖК, особенно интересных для понимания многих процессов в биологических системах.

3.3. ЛИТЕРАТУРА

1. **Zwetkoff W.** — Acta Physicochim. URSS, 1942, v. 16, p. 132—147.
2. **De Vries A.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2705—2709.
3. **Sackmann H.** — Proc. 6-th Int. Conf. on Thermod. Merseburg (DDR), 1980, p. 157—172.
4. **Demus D., Richter L.** Textures in Liquid Crystals. Leipzig, Verlag Chemie, 1978. 228 S.
5. **Пикин С. А., Инденбом В. Д.** — УФН, 1978, т. 125, с. 251—278.
6. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. 3-е изд. М., Наука, 1976. 584 с.
7. **Де Жен П.** Физика жидких кристаллов. Пер. с англ./Под ред. А. С. Сонина. М., Мир, 1977. 400 с.
8. **Пикин С. А.** Структурные превращения в жидких кристаллах. М., Наука, 1980. 336 с.
9. **Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A.** — Pramana, 1977, v. 9, p. 471—480.
10. **Шибаев В. П., Платэ Н. А.** — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 45—56.
11. **Marzotko D., Demus D.** — Pramana, Suppl., 1975, N 1, p. 189—213.
12. **Wiegeleben A., Richter L., Deresch J. e. a.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1980, v. 59, p. 329—339.
13. **Demus D., Rurainski R.** — Z. phys. Chem. (Leipzig), 1973, Bd. 253, S. 53—67.
14. **Lewis E. A. S., Strong M., Brown G. H.** — Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1979, v. 53, p. 89—99.
15. **Анисимов М. А., Мамницкий В. М., Соркин Е. А.** — Инж.-физ. ж., 1980, т. 39, с. 1100—1107.
16. **Арутюнян Н. В., Даугвила Ю. Ю., Островский Б. И. и др.** — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, с. 1373—1379.
17. Жидкие кристаллы. Сб. научн. тр./Под ред. С. И. Жданова — М., Химия, 1979. 328 с.
18. **Leenhouts F., de Jeu W. H., Dekker A. J.** — J. phys. (France), 1979, v. 40, p. 989—995.
19. **Cladis P. E.** — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 48—50.
20. **Clark N. A.** — J. phys. (France), 1979, v. 40, p. 345—349.
21. **Kelker H.** — In: Advances in Liquid Crystals. III, Ed. by G. H. Brown, New York, Academic Press, 1978, p. 237—273.
22. **Sackmann H., Demus D.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1973, v. 21, p. 239—273.
23. **Richter L., Demus D., Sackmann H.** — J. phys. (France), 1976, v. 37, Suppl., p. 41—49.
24. **Dave J. S., Lohar J. M.** — Chem. Ind., 1959, v. 51, S. 597—599.
25. **Domon M., Billard J.** — Pramana, 1975, Suppl., N 1, p. 131—151.
26. **Engelen B., Heppke G., Hopf R. e. a.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 49, p. 193—197.
27. **Schneider F., Scharma N. K.** — Z. Naturforsch., 1981, Bd. A 36, S. 62—67, 1086—1091.
28. **Van Hecke G. R., Cantu T. S., Domon M. e. a.** — J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 263—267.
29. **Молочко В. А., Чернова О. Н., Курдюмов Г. М.** — Журн. неорг. химии, 1977, т. 50, с. 45—49.
30. **Чернова О. П., Курдюмов Г. М., Молочко В. А.** — Изв. вузов, сер. химия и хим. технол., 1980, т. 23, с. 569—571.
31. **Сусарев М. П., Мартынова Н. С.** — Журн. прикл. химии, 1971, т. 44, с. 2646—2649; т. 47, с. 526—529.
32. **Иващенко А. В., Титов В. В.** — ЖФХ, 1977, т. 52, с. 1581—1585.
33. **Oweimreen G. A., Martire D. E.** — J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2500—2510.
34. **Kronberg B., Gilson D. F. R., Patterson D.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 1673—1685.
35. **Kronberg B., Bassignana J., Patterson D.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 1719—1722.
36. **Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Морачевский А. Г.** — Деп. ВИНИТИ № 2024—78.
37. **Hardouin F., Sigaud G., Achard M. F. e. a.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1980, v. 58, p. 155—161.
38. **Sigaud G., Achard M. F., Hardouin F. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, p. 122—126.
39. **Леше А. А., Гранде С., Бородин П. М. и др.** — Вестн. ЛГУ, 1975, № 22, с. 45—49.
40. **Oweimreen G. A., Lin G. C., Martire D. E.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 2111—2119.
41. **Oweimreen G. A.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 68, p. 257—275.
42. **Sackmann H.** — Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, p. 505—527.
43. **Peterson H. T., Martire D. E.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1974, v. 25, p. 89—103.
44. **Molga E., Stecki J.** — J. Chem. Thermod., 1977, v. 9, p. 79—90.
45. **Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П.** — Деп. ВИНИТИ № 3665—80.
46. **Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Балакина М. М. и др.** — ЖФХ, 1978, т. 52, с. 1757—1759.
47. **Wóycicki W., Stecki J.** — Bull. Acad. polon. sci., Sér. sci. chim., 1974, v. 22, p. 241—244.
48. **Браун Г., Уолкен Дж.** Жидкие кристаллы и биологические структуры. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Мир, 1982. 198 с.
49. **Charvolin J., Tardieu A.** — Solid State Phys., 1978, suppl., 14, p. 209—257.
50. **Lindman B., Wennerström H.** — Phys. Reports., 1979, v. 52, p. 1—86.
51. **Danielsson I.** — Adv. Chem. Ser., 1976, N 152, p. 13—27.
52. **Laughlin R. G.** — Adv. Liq. Cryst., 1978, v. 3, p. 41—98, 99—148.
53. **Tiddy G. J. T.** — Phys. Reports, 1980, v. 53, p. 1—46.
54. **Lindblom G. e. a.** — J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5465—5470.
55. **Скривен Л. Е.** — В кн.: Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии/Под ред. К. М. Миттела. М., Мир, 1980, с. 548—567.
56. **Алтунина Л. К., Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П.** — Вестн. ЛГУ, 1973, № 10, с. 83—86.
57. **Robinson R. A., Smith P. K., Smith E. K. B.** — Trans. Faraday Soc., 1942, v. 38, p. 63—68.
58. **Luzatti V., Mustacchi H., Skoulios A.** — Disc. Faraday Soc., 1958, N 25, p. 43—49.
59. **Madelmont C., Perron R.** — Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 425—429; 430—434.
60. **Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Морачевский А. Г.** — Вестн. ЛГУ, 1976, № 4, с. 106—112.
61. **Clunie I. S., Goodman I. F., Symons P. S.** — Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 287—299.
62. **Rosenholm I. B., Hakala M.-R., Stenius P.** — Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1978, v. 45, p. 285—305.
63. **Mc Donald M. P., Peel W. E.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 2274—2283.
64. **Ekwall P.** — Adv. Liq. Cryst., 1971, v. 1, p. 1—21.
65. **Chen D. H., Fujiwara F. Y., Ree-**

ves L. W. — Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2396—2403.
66. **Le Neveu D. M., Rand R. P., Parsegian V. A. e. a.** — Biophys. J., 1977, v. 18, p. 209.
67. **Lindman B., Wennerström H.** — In: Topics in Current Chemistry. Berlin, Springer Verlag, 1980, v. 87, p. 1—83.
68. **Русанов А. И.** — Колл. ж., 1981, т. 43, с. 890—902; 903—911.
69. **Jönsson B., Wenneström H.** — J. Coll. Int. Sci., 1981, v. 80, p. 482—496.
70. **Parsegian V. A.** — Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 848—856.
71. **Mather D. E.** — J. Coll. Ind. Sci., 1976, v. 57, p. 240—247.
72. **Onsager L.** — Ann. New York, Academic Sci., 1949, v. 51, p. 627—647.
73. **Flory P. I.** — Proc. Roy. Soc., 1956, A234, p. 73—81.
74. **Maier W., Saupe A.** — Z. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 882—889, 1960, Bd. 15a, S. 287—292.
75. **Luckhurst G. R.** — In: The Molecular Physics of Liquid Crystals. Ed. by G. R. Luckhurst. G. W. Gray. London, Academic Press., 1979, p. 84—99.
76. **Lee M. A., Woo C.-W.** — Phys. Rev., 1977, v. 16A, p. 750—756.
77. **Ypma J. G. J., Vertogen G.** — Ibid., 1978, v. 17A, p. 1490—1503.
78. **Хачатурян А. Г., Бадалян Д. А.** — Кристаллографня, 1977, т. 22, с. 677—685.
79. **Lasher G.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4141—4146.
80. **Cotter M. A.** — Phys. Rev., 1974, v. 10A, p. 625—636.
81. **Cotter M. A.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1098—1106.
82. **Cotter M. A., Wacker D. C.** — Phys. Rev., 1978, v. 18A, p. 2669—2675, 2676—2682.
83. **Туманян Н. П., Соколова Е. П., Морачевский А. Г.** — В кн.: Тезисы докладов на V Конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 10—15 октября 1983. Одесса, изд-во АН УССР, 1983, с. 77—78.
84. **Цыкало А. Д., Багмет А. Д.** — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 1101—1107.
85. **Цыкало А. Д.** ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 1348—1352; 1981, т. 256, с. 1367—1371.
86. **Di Marzio E. A.** — J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 658—669.
87. **Dowell F., Martire D. E.** — Ibid., 1978, v. 68, p. 1088—1093; v. 69, p. 4012—4021.
88. **Туманян Н. П.** — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 103—106.
89. **Mitra S. K., Allnatt A. R.** — J. Phys., Ser. C, 1979, v. 12, p. 2261—2275.
90. **Gelbart W. M., Barboy B.** — Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 290—296.
91. **Flory P. I., Ronca G.** — Mol. Cryst. Liq., 1979, v. 54, p. 289—310, 311—330.
92. **Praestgard E., Rothe J.** — Chem. Phys., 1977, v. 24, p. 125—132.
93. **Flapper S. D. F., Vertagen G.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 3599—3607.
94. **Marčelja S.** — Ibid., 1974, v. 60, p. 3599—3604.
95. **Mc Millan W. L.** — Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1238—1246.
96. **Meyer P. I., Mc Millan W. L.** — Ibid., 1974, v. 9A, p. 899—906.
97. **Feldkamp G. E., Handschy M. A., Clark N. A.** — Phys. Lett., 1981, v. 85 A, p. 359—362.
98. **de Jeu W. H.** — Solid State Communs, 1982, v. 41, p. 529—532.
99. **Alben R., Shih C.-S.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3055—3061.
100. **Peterson H. T., Martire D. E., Cotter M. A.** — Ibid., 1974, v. 61, p. 3547—3555.
101. **Соколова Е. П., Морачевский А. Г.** — Вестн. ЛГУ, 1979, № 16, с. 75—80.
102. **Соколова Е. П.** — ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 1413—1417.
103. **Соколова Е. П., Туманян Н. П.** — Там же, 1982, т. 262, с. 139—143.

THERMODYNAMICS OF THE LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

A. G. Morachevsky, E. P. Sokolova

Summary

This review deals with the basic trends of investigations in the field of the experimental and statistical thermodynamics of the liquid crystal systems. Structural concepts and liquid-crystalline modifications in thermotropic and lyotropic systems are reviewed. The recent results of determination of thermodynamic functions and order parameters of liquid crystals in the vicinity of phase transitions are considered and the type of some transitions discussed in terms of available theories. Phase diagrams of mixed liquid crystals and liquid-crystalline mixtures with nonmesomorphic solutes are described and methods of predictions of phase equilibria in these systems are discussed. Comparative accounts of different statistic approaches to date are given in which short-range intermolecular repulsions are replaced by hard-core exclusions and intermolecular attractions are treated self-consistently in the mean field approximation. Numerical model calculations are compared with experimental data for phase-transition properties of p-azoxyanisole. The low-than-axial symmetry of the particles and the end-chain flexibility are emphasized to be taken into account in the theories of liquid crystals and of their mixtures.

УДК 541.11

4. РАСЧЕТЫ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

Г. Ф. Воронин

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Расчеты, о которых пойдет речь, применяются в науке и технике при теоретическом анализе макроскопических процессов с участием веществ, способных химически реагировать между собой или переходить из одной фазы в другую. Количественное описание таких процессов, на основе понятий и законов физической химии, или, как еще говорят, их физико-химическое моделирование, сводится к записи и решению математических уравнений, выражающих зависимость свойств интересующей системы от времени и от внешних условий. Обычно для этого предварительно детально исследуют строение системы, а также ее кинетические и равновесные термодинамические характеристики. Такие сведения получают, как правило, из эксперимента, иногда весьма трудоемкого и длительного. Поэтому теоретический анализ, позволяющий рассмотреть явление в целом, возможен лишь на завершающей стадии работы, когда в общих чертах уже выяснен механизм процесса и накоплено достаточно данных для его математического описания.

В статье рассмотрена термодинамическая часть всей программы физико-химического моделирования. Для нее не требуются сведения о механизме процесса, разнообразные задачи можно решать, располагая ограниченным набором данных о термодинамических свойствах одних и тех же веществ. Это делает термодинамическое моделирование исключительно эффективным средством предварительного анализа природных или технологических процессов. Если интересующий процесс хорошо описывается совокупностью отдельных равновесных стадий, то термодинамические расчеты позволяют решить задачу моделирования полностью. В противном случае они служат лишь первым приближением к действительности, и их следует использовать совместно с другими подходами в рамках общей динамической модели изучаемого процесса.

Работу ракетного двигателя, например, можно представить в виде последовательности квазиравновесных процессов, таких, как нагревание топлива, его горение, расширение продуктов сгорания до давления истечения из сопла. Особенность их заключается в зависимости химического состава продуктов сгорания от условий проведения процесса. Термодинамические ме-

тоды позволяют рассчитывать равновесный молекулярный состав газов на каждом из этапов работы двигателя, если известны соответствующие свойства исходных веществ и продуктов сгорания. В итоге удается отделить термодинамические задачи от газодинамических и оценить удельную тягу двигателя при заданном топливе или, не прибегая к прямому эксперименту, подобрать горючее и окислитель, обеспечивающие необходимые характеристики двигателя.

Другой пример — расчет электропроводности низкотемпературной газовой плазмы, являющейся рабочим телом в устройствах для магнитно-гидродинамического преобразования теплоты в работу (МГД-генераторах). Электропроводность относится к числу важнейших характеристик плазмы; она пропорциональна концентрации заряженных частиц, в основном электронов, и их подвижности. Концентрация частиц может сложным образом зависеть от исходного элементного состава газа, температуры, давления и свойств компонентов, но для равновесной плазмы она строго рассчитывается методами термодинамики. Что касается подвижности частиц, то для ее нахождения необходимо использовать другие, нетермодинамические методы. Сочетание обоих подходов позволяет теоретически определить, какие легкоионизирующиеся вещества и в каких количествах следует добавить в плазму, чтобы обеспечить требуемую электропроводность.

В приведенных примерах возможность применения равновесных моделей основана на больших скоростях химических процессов и процессов переноса массы и энергии в газах при высоких температурах. Это же справедливо и для многих других областей высокотемпературной химии, где наблюдаются быстрые релаксационные явления. Но границы использования термодинамических моделей существенно шире, так как для установления равновесия важны не абсолютные значения скоростей релаксации, а лишь их отношения к скоростям изменения свойств в наблюдаемом процессе. Так, геохимические превращения происходят при сравнительно низких температурах, и в них участвуют твердые тела, в результате массообмен идет значительно медленнее, чем в газах или, например, в металлургических расплавах. Однако время существования геологических систем исчисляется миллионами лет, поэтому при описании их эволюции также можно рассчитывать на пригодность термодинамического приближения. По данным об элементном составе породы термодинамика позволяет предсказать ее наиболее вероятный минеральный состав либо определить, при каких условиях образовалась та или иная наблюдающаяся в природе минеральная ассоциация (геотермометрия, геобарометрия).

Из этих отдельных примеров видно, что термодинамическое моделирование объединяет широкий круг разнообразных проблем. Конечной целью является обычно нахождение тех или иных свойств сложной системы: теплоемкости, плотности, температуры, давления и др. Но для этого на промежуточном этапе

всегда возникает необходимость расчета равновесного состава системы, т. е. определения количества различных фаз, из которых она построена, и (или) числа молей веществ, составляющих фазы. Равновесный состав представляет часто и самостоятельный интерес, например при синтезе соединений, когда важно знать выход целевого продукта.

Термодинамическое моделирование проводят в несколько этапов. Вначале выясняют все возможные в принципе формы существования веществ в системе — это фазы и структурные составляющие каждой из фаз, т. е. молекулы, комплексы, ионы и другие условно выделяемые индивидуальные образования в фазах. На этом этапе рассматривается максимально сложная модель внутреннего строения системы, поскольку последующий термодинамический анализ может лишь упростить ее. Если же какая-либо из возможных составляющих не учтена в начале расчетов, то она будет отсутствовать и в конечном результате, что может явиться причиной плохого соответствия между реальной системой и ее термодинамической моделью. Далее определяют значения основных термодинамических функций, обычно энергии Гиббса, для всех включенных в модель структурных составляющих и фаз. Эти данные находят в справочной литературе, в периодических изданиях, оценивают приближенными методами или получают в результате специально поставленных экспериментов. Математическая формулировка задачи следует из применения общих принципов термодинамического равновесия к конкретной модели системы. Как правило, все сводится к поиску экстремума нелинейного функционала при линейных ограничениях на переменные. Техника решения может быть разнообразной и нередко весьма сложной, особенно когда решаются задачи большой размерности. В принципе, однако, для решения пригодны и стандартные численные методы, и программы. В результате из всех первоначально предполагаемых вариантов фазового и химического состава системы выбирают один-единственный, удовлетворяющий законам равновесной термодинамики.

В расчетах могут учитываться десятки фаз и сотни составляющих веществ. Поэтому, несмотря на давно уже известные принципы расчета равновесий, формулировка таких сложных задач и возможность решать их появились лишь с развитием современных численных математических методов и вычислительных средств. Использованию термодинамического моделирования способствует также большой объем накопленных к настоящему времени данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ и растворов, являющихся составными частями сложных систем.

Предлагаемый обзор составлен по работам, опубликованным приблизительно до марта 1983 г. Главное внимание в нем уделяется термодинамическому обоснованию и практическому применению методов расчета равновесий, а не математической стороне проблемы, как в большинстве обзоров на эту тему.

СОДЕРЖАНИЕ

4.1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Во избежание недоразумений целесообразно начать с пояснения некоторых понятий и терминов. В термодинамике объекты исследования называются, как известно, системами. В обзоре рассматриваются почти исключительно сложные системы, т. е. системы, состоящие из частей с различающимися термодинамическими свойствами. Это могут быть как макроскопические части — фазы гетерогенной смеси, так и элементы микроструктуры отдельных фаз: атомы, молекулы, ионы, комплексы и любые другие индивидуальные формы существования веществ, если они рассматриваются как структурные составляющие фазы. Например, газообразный диоксид углерода может стать сложной системой как при низких температурах и больших давлениях, если произойдет его конденсация и появится твердая фаза, так и при высоких температурах и низких давлениях, если с целью теоретического анализа свойств газа в нем будут выделены отдельные составляющие, такие, как CO_2, $CO^+{}_2$, CO, CO^+, O_2, $O_2{}^+$, $O^-{}_2$, O, O^+, O^-, C, C^+, C_2, $C^+{}_2$, $C_2{}^-$, C_3, C_4, C_5, e^- с индивидуальными термодинамическими характеристиками [1]. Понятие «состав сложной системы» включает в себя число разных фаз (фазовый состав системы) и число молей структурных составляющих в каждой из них (химический состав фаз). Система или равновесие считаются термодинамически обусловленными, если известны значения всех независимых термодинамических переменных, определяющих состояние системы.

Понятие «расчеты равновесий» объединяет физико-химические задачи, общей чертой которых является нахождение количественных взаимосвязей между составом, свойствами и условиями равновесия сложных термодинамических систем. В зависимости от того, какие данные являются исходными, а какие получают в результате расчета, можно выделить три группы задач. Первая, наиболее представительная группа — расчеты равновесного состава сложных систем. В общей формулировке целью этих расчетов является определение равновесного состава и термодинамических свойств сложной, термодинами-

чески обусловленной системы по известным свойствам ее частей. Речь идет, следовательно, о поиске частного решения общей проблемы, интересующей в той или иной мере исследователя в любой области естествознания: как предсказать свойства сложного объекта исследования, если известны свойства составляющих его частей? Для химиков решение представляет не только теоретический интерес, но и возможность практически управлять свойствами материалов и изменяющими их процессами, опираясь на ограниченный объем сведений о структурных составляющих объекта. Можно, например, предсказывать свойства тел, по каким-либо причинам не доступных для прямого экспериментального исследования, или сокращать время и материальные затраты на эмпирический поиск веществ с требуемыми характеристиками, «синтезируя» их предварительно на бумаге. По этим причинам расчеты равновесного состава относятся к числу наиболее распространенных и эффективных областей практического применения химической термодинамики. Проблеме посвящено много публикаций, в том числе ряд обзорных работ [2—5]. Специфическую подгруппу образуют задачи расчета фазовых диаграмм и их сечений в многокомпонентных системах [6—9]. По причинам, о которых будет сказано ниже, до самого последнего времени работы в этом направлении развивались отдельно от расчетов сложных «химических» систем.

Вторая группа задач — расчет условий равновесия сложных систем. Их цель — определить значения независимых термодинамических переменных, описывающих состояние равновесной сложной системы, если полностью или частично известны состав системы и термодинамические свойства ее частей. Эти задачи также имеют явно выраженную практическую направленность — надо восстановить условия (давление, температуру, возможности обмена веществами с внешней средой и между частями системы и т. п.), при которых образовался тот или иной комплекс веществ. Например, в сочетании с данными химического и фазового состава образцов подобные расчеты позволяют определять условия, существующие в недрах Земли или на космических объектах [10, с. 132]. В отличие от расчетов равновесного состава здесь не обязательно рассматривать сразу всю сложную систему. В качестве барометра или термометра можно использовать любую фазу переменного состава или константу равновесия простой химической реакции, допускающей удобный способ регистрации концентраций компонентов [11, с. 81; 12].

К третьей группе относятся задачи расчета термодинамических функций некоторых частей термодинамически обусловленной системы по известным составу и свойствам системы в целом. Такие «обратные» расчеты используют для пополнения фонда данных о термодинамических свойствах веществ, необходимого, в частности, для решения указанных выше прямых

задач [10, с. 128; 11, с. 143]. Проблемы существования и единственности решения, устойчивости вычислительных процедур встают здесь особенно остро [13, с. 39, 126, 139, 170; 14, с. 63; 15, с. 36, 94, 105, 130; 16; 17]. Так как речь идет фактически о косвенных методах изучения термодинамических свойств веществ, подобные задачи встречаются очень часто и в разнообразных вариантах.

Рассмотренную классификацию методов расчета равновесий нельзя считать исчерпывающей, поскольку нередки случаи, когда условия задачи не соответствуют в точности ни одной из приведенных выше формулировок. Так, в последние годы получили развитие методы оптимизации термодинамических данных, целью которых является согласование всех имеющихся сведений о свойствах определенной группы веществ на основе существующих между ними термодинамических зависимостей и получение в определенном смысле наилучшего набора данных о термодинамических свойствах и об условиях равновесия веществ [13, с. 192; 18, с. 6, 187]. Это смешанные задачи второй и третьей групп, требующие, однако, специальных способов решения [19—23].

Из всех вариантов расчета равновесий нахождение равновесного состава — наиболее распространенная и общая задача, поскольку методы ее решения можно применять и для некоторых указанных выше обратных задач. Нередко в литературе под расчетом равновесия подразумевается именно нахождение равновесного состава сложных систем. Особое внимание уделено этой задаче и в настоящем обзоре.

Принципы, на которых основаны расчеты химических и фазовых равновесий, давно известны и изложены во многих монографиях и учебниках по термодинамике. Иначе обстоит дело с методами. Общие и эффективные методы, пригодные для многокомпонентных и многофазных систем, появились сравнительно недавно, в конце 50-х и начале 60-х годов. Их развитие стало возможным только благодаря использованию современных ЭВМ и численных способов решения задач большой размерности. По этой причине центр тяжести проблемы, по сути своей физико-химической, резко сместился в сторону вычислительной математики и математического программирования. Сейчас решение термодинамических задач часто используется математиками как иллюстрация возможностей численных методов [24, с. 276; 25], но практически нет книг по химической термодинамике, в которых были бы представлены современные методы расчета фазовых и химических равновесий, если не иметь в виду монографии, посвященные отдельным частным проблемам [4, 7, 10, 19, 26].

В чем же заключаются преимущества новых методов расчета равновесий перед традиционными, которым обучались многие поколения химиков? Краткий ответ состоит в том, что применение численных методов позволило отказаться от излишней

и нередко невыполнимой аналитической детализации задачи и дало возможность решать ее непосредственно на основании исходных принципов термодинамики, а не их следствий. К тому же эти принципы теперь используются в более полном объеме, чем прежде. Развиты общие, универсальные методы расчета химических и фазовых равновесий в отличие от существовавших ранее узко специализированных. Например, для расчета фазовых равновесий прежде в том или ином виде применялось условие равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Однако это условие есть следствие более общего принципа — стационарности характеристических функций равновесной системы, и выполняется оно не всегда. Так, химический потенциал компонента, который является для данной фазы возможным компонентом, может быть и больше, чем химический потенциал того же компонента в других фазах, где он — действительный компонент [27, с. 71]. Это соотношение, выражаемое неравенством, не представляет интереса, если рассчитывается равновесие между заведомо сосуществующими фазами, но, оказывается, может служить эффективным критерием выбора устойчивых при заданных условиях фаз из большого набора всех возможных фаз сложной системы.

При расчетах химических равновесий ранее всегда использовался закон действия масс, или, что эквивалентно, константы равновесия химических реакций. В этом случае возникала необходимость составления уравнений линейно независимых химических реакций между составляющими системы. В рамках термодинамики совокупность таких уравнений выражает не более как материальный и энергетический баланс в системе. Для одной и той же смеси веществ существует неограниченное число способов составления необходимого набора стехиометрических уравнений, а так как вид уравнения реакции определяет и математическую форму уравнения константы равновесия, то для каждой конкретной задачи разрабатывался свой, индивидуальный метод решения. С приемами прямого решения систем уравнений на основе закона действия масс и возникающими при этом трудностями можно познакомиться в работах [4, 5, 10, с. 17; 28—30]. Достаточно подробная историческая справка о зарождении и развитии алгоритмических численных методов расчета равновесий дана в работах [5, 10, 31].

Первая попытка систематизировать запись уравнений независимых химических реакций и приспособить задачу расчета равновесного состава идеальной смеси реагирующих газов для общего численного решения с помощью ЭВМ принадлежит Бринкли [32]. В последующем на этой основе создан целый ряд эффективных «стехиометрических» алгоритмов расчета химических и фазовых равновесий [2, 3, 5, 10]. Более общий «метод минимизации свободной энергии», вообще не требующий записи стехиометрических уравнений химических реакций, предложен в 1958 г. Вайтом, Джонсоном и Данцигом [33]. В настоящее время интенсивно развиваются оба эти варианта расчетов равновесного состава, хотя метод минимизации, обладая рядом преимуществ [10, с. 25; 29; 34; 35], без сомнений, более популярен, особенно применительно к сложным системам с фазовыми и химическими превращениями одновременно.

4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Для расчета любых термодинамических свойств системы достаточно знать в явном виде ее характеристическую функцию. Свойства системы в целом легко выражаются тогда через эту функцию и ее частные производные по независимым переменным [36]. Есть два способа нахождения характеристической функции сложной системы: прямой эксперимент или теоретический расчет на основании модели внутреннего строения системы и известных свойств ее частей. Первый способ хотя и доступен, нецелесообразен, поскольку обычно легче изучить экспериментально непосредственно интересующие свойства системы, чем ее характеристическую функцию. Теоретический расчет характеристической функции выполним не всегда, но именно эта возможность является основным достоинством термодинамического метода, так как для такого расчета не требуется знать действительный фазовый и химический составы равновесной системы. Более того, эти составы, представляющие, как правило, не меньший интерес, чем термодинамические свойства системы в целом, определяются в результате расчетов. Но для этого недостаточно рассматривать систему в целом, надо гипотетически детализировать ее внутреннее строение, представив в виде совокупности отдельных частей с заранее известными характеристическими функциями.

В модель внутреннего строения системы должны быть включены все возможные части, представляющие собой разные формы существования веществ в сложной системе. Какие из этих форм способны присутствовать в системе реально, а какие нет — должен показать термодинамический анализ.

Очевидно, что части, выделяемые в сложной системе, должны сохранять в ней свою индивидуальность, так как только при этом условии их термодинамические функции могут изучаться отдельно от системы и только в этом случае возможно «конструировать» различные сложные системы, располагая свойствами ограниченного набора составных частей. Таким требованиям удовлетворяют фазы гетерогенной смеси, т. е. макроскопические части ее, имеющие характерные свойства. Если Y — любое экстенсивное (пропорциональное массе) термодинамическое свойство системы, в частности, им может быть и характеристическая функция, а $Y^{(\alpha)}$ — аналогичное мольное свойство фазы α, то

$$Y = n^{(1)}Y^{(1)} + \ldots + n^{(k)}Y^{(k)} \quad (1)$$

где $n^{(\alpha)}$ — число молей фазы α в смеси ($\alpha = 1, \ldots, k$); k — число фаз в системе.

Соотношение (1) лежит в основе расчета фазовых равновесий [6—9, 37, 38]. Функции $Y^{(\alpha)}$ зависят от таких термодинамических переменных, как температура, давление, химический состав фазы. Если система содержит только индивидуальные соединения, то при заданных условиях, например при фиксированных температуре и давлении, все $Y^{(\alpha)}$ в (1) являются величинами постоянными. Их значения берут тогда из таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ, а количества фаз $n^{(\alpha)}$ находят в результате расчета [37, 38]. Если же в системе образуются растворы, то соответствующие им $Y^{(\alpha)}$ в (1) записываются как функции химического состава раствора, и расчет позволяет определить не только количество каждой фазы в смеси, но и ее химический состав при равновесии [6—9]. Одновременно и в том и в другом случае находят и функцию Y для системы в целом. Так как любые конденсированные фазы, строго говоря, являются растворами, вопрос о том, следует ли считать фазу индивидуальным соединением или раствором, решается только на основе экспериментальных данных о ее свойствах. Если значения $Y^{(\alpha)}$ определены с большими погрешностями, соответствующая фаза может часто рассматриваться как индивидуальное соединение даже при наличии у нее значительной области гомогенности [39].

Строение сложной системы в ряде случаев можно детализировать далее, выражая свойства отдельных фаз через свойства их структурных составляющих, задаваемых моделью внутреннего строения системы. Это позволяет записать [36, с. 135]:

$$Y^{(\alpha)} = x_1^{(\alpha)} Y_1^{(\alpha)} + \ldots + x_l^{(\alpha)} Y_l^{(\alpha)} \quad (2)$$

где $x_i^{(\alpha)}$ — мольная доля i-й составляющей в фазе α; $Y_i^{(\alpha)}$ — соответствующее $Y^{(\alpha)}$ парцнальное мольное свойство для i-й составляющей ($i=1, \ldots, l$); l — общее число различных структурных составляющих в фазе α, $l \equiv l(\alpha)$.

Модель (2), предназначенную для расчета химических равновесий в гомогенных системах или их частях, т. е. для нахождения количества каждой составляющей в любой из k фаз, можно применять как самостоятельно, так и совместно с моделью фазовых равновесий (1). Однако границы использования формул (1) и (2) существенно различаются. Причиной является то, что составляющие в отличие от фаз не относятся к числу пространственно отделенных друг от друга частей системы. Фазы сложной системы и их термодинамические функции $Y^{(\alpha)}$ в (1) всегда можно изучать независимо от системы в целом, чего нельзя сказать о составляющих и парциальных функциях в (2). Дело в том, что составляющие часто не удается выделить из фазы и исследовать отдельно от нее, не изменив при этом существенно их свойств. Счастливым исключением являются идеальные и некоторые «разбавленные фазы», для которых вид парциальных мольных функций составляющих известен заранее. Так, парциальная мольная энергия Гиббса идеальной фазы α равна

$$G_i^{(\alpha)} = G_i^{\circ\,(\alpha)} + RT \ln x_i^{(\alpha)} + \delta^{(\alpha)} RT \ln P \quad (3)$$

где $G^{\circ}{}_i^{(\alpha)}$ — стандартное значение $G_i^{(\alpha)}$; P — общее давление; $\delta^{(\alpha)}=1$, если фаза α — газ, и $\delta^{(\alpha)}=0$ во всех других случаях.

Анализ химических равновесий между составляющими системы — это один из способов учета ее неидеальности. Другой, более общий способ — введение активностей либо летучестей компонентов реальной системы в термодинамические соотношения, справедливые для идеальных систем. Так, для неидеальной фазы α в термодинамике принят способ параметризации уравнения (3), при котором форму его сохраняют, но концентрации заменяют на активности [14, с. 7; 26; 35]. В общем случае активность и летучесть являются неизвестными функциями химического состава фазы, давления и температуры, однако для разбавленных растворов некоторых веществ они могут быть с достаточной точностью аппроксимированы функциями универсального вида, такими, как формула Дебая — Хюккеля для активностей электролитов [17, с. 46] или уравнение Рейдлиха — Квонга для летучестей газов [2, с. 234], выраженных, в частности, через приведенные термодинамические переменные [40]. Именно такими объектами ограничивается область применения расчетов равновесных химических составов по (2). Чаще всего — это идеально ассоциированные газовые или жидкие растворы составляющих, т. е. идеальные смеси индивидуальных молекул, комплексов, ионов и т. п., способных к взаимным химическим превращениям. Формальное выделение составляющих сложной системы, например обычное для термодинамики растворов выделение независимых компонентов, когда нет возможности теоретически учесть «взаимодействия» этих составляющих, не приводит к желаемому результату — априорному заданию функций $Y_i^{(\alpha)}$ в (2). Во всех подобных случаях приходится ограничиваться более общей моделью (1), не расшифровывая с помощью анализа химических равновесий причины неидеальности фазы.

В остальном природа структурных составляющих и способ их выделения не играют роли, и все встречающиеся на практике разнообразные задачи расчета равновесных составов как при фазовых (1), так и при химических (2) или смешанных фазовых и химических равновесиях решаются по единой схеме. Удобно поэтому объединить (1) и (2) в общую формулу

$$Y = \sum_{\alpha,i} n_i^{(\alpha)} Y^{(\alpha)} \quad (4)$$

где

$$n_i^{(\alpha)} = n^{(\alpha)} x_i^{(\alpha)} \quad (5)$$

Для индивидуальных фаз $x_i^{(\alpha)}=1$, $Y_i^{(\alpha)}=Y^{(\alpha)}$ и суммирование по i в (4) не проводится.

Равенства (1), (2), (4) должны описывать как термодинамически равновесные, так и неравновесные состояния сложной системы, но для частей системы, фаз и составляющих, как уже отмечалось, применяются заранее известные, а значит, равновесные значения термодинамических функций. Следовательно, эти части на каждом этапе расчетов считают внутренне равновесными независимо от того, равновесна ли система в целом или нет. Это возможно, если принять, что неравновесность сложной системы заключается только в неравновесном распределении компонентов между ее частями, что же касается температуры и давления, то эти свойства хотя и могут изменяться по мере релаксации системы, но в каждый момент времени они одинаковы во всех ее частях, как при полном термодинамическом равновесии. Такая картина может не соответствовать реальному релаксационному процессу в системе, что не должно, однако, сказаться на конечных результатах расчета равновесного состояния, поскольку свойства равновесной системы не зависят от пути, по которому это состояние достигается.

Термодинамические модели внутреннего строения сложных систем, выражающиеся уравнениями (1), (2), (4), являются общими. Они используются при любых расчетах равновесий, но в конкретных случаях могут дополняться рядом подробностей, отражающих особенности реального объекта исследования. Например, при расчетах равновесий экстракции веществ, чтобы ввести условие полной несмешиваемости фаз экстрагента и экстрагируемого раствора, можно считать эти фазы разделенными подвижной мембраной, проницаемой только для молекул экстрагируемого вещества [5]. Это эквивалентно условию сохранения количеств растворителей в обеих фазах. Полупроницаемую мембрану, разделяющую фазы, можно считать и неподвижной. При этом в общем случае будут различаться давления в фазах. Такая модель представляет интерес для геохимических приложений термодинамики, поскольку отражает условия равновесия кристаллических фаз, находящихся в глубоколежащих слоях земной коры, сжатых собственной тяжестью, с газами, которые заполняют пустоты, сообщающиеся с внешней атмосферой [19, с. 154, 221]. Другие подобные примеры рассмотрены в конце разд. 4.3.

4.3. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Любые детали внутреннего строения системы, в том числе ее фазовый и химический состав, описываются в термодинамике при помощи так называемых внутренних термодинамических переменных. К их числу принадлежат и неизвестные $n^{(\alpha)}$, $n_i^{(\alpha)}$ и $x_i^{(\alpha)}$ в (1), (2), (4). В отличие от них внешние переменные относятся к системе в целом и определяют внешние условия,

в которых она находится. Согласно одному из начальных постулатов термодинамики равновесные значения всех внутренних переменных определяются внешними переменными и температурой системы [41, с. 15]. На этом положении основана принципиальная возможность расчета равновесного состава и других свойств сложной системы, если известна ее температура и внешние свойства. Число последних строго определено. Так, в системе, содержащей N^* независимых компонентов, при отсутствии внешних силовых полей внешними свойствами являются обычно объем v и числа молей независимых компонентов n_j^* ($j=1, ..., N^*$). В общем случае термодинамически обусловленной системы надо, следовательно, знать (N^*+2) значения независимых переменных, описывающих процессы обмена веществами, теплотой и механической работой между системой и окружающей средой и между частями сложной системы. Конкретные наборы независимых переменных могут различаться между собой. В качестве аргументов обычно выбирают свойства, которые легко измерить или рассчитать. Если, например, сложная система заданного компонентного состава нагревается до известных значений давления P и температуры T, то независимыми переменными надо считать не (v, T, n_j^*), а (P, T, n_j^*). Такой набор переменных, содержащий легко измеряемые интенсивные величины P и T, относится к числу наиболее удобных, однако замена внешней переменной v на P возможна не всегда. Например, при равновесии индивидуального вещества с насыщенным паром того же состава производная $(\partial P/\partial v)_{T, n_j^*}=$ $=0$, и между давлением и объемом нет однозначного соответствия [42, с. 38].

Если неизвестна конечная температура процесса, как, например, при расчете необратимого изобарного горения топлива заданного исходного состава, чтобы определить этот недостающий для термодинамической обусловленности системы параметр, можно воспользоваться условиями теплообмена системы с окружающей средой. В отсутствие теплообмена характеристикой конечного состояния системы наряду с P и n_j^* может служить энтальпия $H(P, T, n_j^*)$, равная сумме энтальпий исходных веществ H_0 при начальной температуре, поскольку в адиабатических условиях вся теплота реакции идет на нагревание ее продуктов [4, 5, 29]. При наличии теплообмена «дефект» энтальпии системы равен, очевидно, количеству теплоты Q_P, полученному системой от окружающей среды; энтальпия конечного состояния равняется сумме (Q_P+H_0) [29, 31]. Интересующий процесс может протекать с изменением и температуры, и давления, как, например, адиабатическое расширение газа, сопровождающееся химическими превращениями. Энтальпия системы в этом случае изменяется, однако, если речь идет о равновесном расширении, можно воспользоваться условием постоянства энтропии системы $S(P, T, n_j^*)$, которая равняется сумме энтропий компонентов газа в начале процесса. Достаточ-

но знать, следовательно, конечное давление газа, тогда набором свойств (P, S, n_j^*) можно однозначно задать конечное состояние всей системы [4, 5].

Таким образом, выбор независимых переменных связан с особенностями рассматриваемого процесса или системы. Имеется сводка наиболее часто встречающихся процессов и подходящих для их анализа наборов параметров системы [34; 43, с. 26]. Каждому набору независимых переменных в термодинамике соответствует своя характеристическая функция системы. Например, для независимых переменных (P, T, n_j^*) — это энергия Гиббса $G(P, T, n_j^*; \xi_k)$, для (P, H, n_j^*) — энтропия $S(P, H, n_j^*; \xi_k)$ и т. д. Под ξ_k здесь подразумевается множество внутренних зависимых переменных, среди которых могут быть и свойства частей сложной системы, такие, как $n^{(\alpha)}$, $n_i^{(\alpha)}$, $x_i^{(\alpha)}$ из (1), (2), (4). При равновесии все ξ_k согласно сформулированному выше постулату должны выражаться через естественные аргументы характеристической функции. Чтобы получить это выражение в явном виде и рассчитать тем самым равновесный состав, используют общее условие равновесия термодинамической системы, а именно экстремальность ее характеристических функций в пространстве переменных ξ_k [42, с. 129]. Таким образом, при (P, T, n_j^*) — наборе с учетом (4) — возникает следующая задача поиска условного минимума энергии Гиббса:

$$\sum_{\alpha,i} n_i^{(\alpha)} G_i^{(\alpha)}\left(P, T, x_1^{(\alpha)}, \ldots, x_l^{(\alpha)}\right) = \min \qquad (6)$$

$$P = P_0 \qquad (7)$$

$$T = T_0 \qquad (8)$$

$$n^*_j = n^*_{j,0} \quad (j = 1, \ldots, N^*) \qquad (9)$$

Для аргументов (P, H, n_j^*) возникает задача поиска условного максимума энтропии

$$\sum_{\alpha,i} = n_i^{(\alpha)} S^{(\alpha)}\left(P, T, x_1^{(\alpha)}, \ldots, x_l^{(\alpha)}\right) = \max \qquad (10)$$

при сохранении (7), (9) и замене (8) на

$$\sum_{\alpha,i} n_i^{(\alpha)} H_i^{(\alpha)}\left(P, T, x_1^{(\alpha)}, \ldots, x_l^{(\alpha)}\right) = H_0 \qquad (11)$$

(и аналогично для других наборов переменных). Индекс «нуль» в этих равенствах означает известное, фиксированное значение величины. Функции $G_i^{(\alpha)}$, $H_i^{(\alpha)}$, $S_i^{(\alpha)}$ также считаются заданными, а неизвестными являются все $n_i^{(\alpha)}$ [мольные доли $x_i^{(\alpha)}$ выражаются через $n_i^{(\alpha)}$ согласно (5)]:

$$x_i^{(\alpha)} = n_i^{(\alpha)} \Big/ \sum_i n_i^{(\alpha)}$$

Для закрытых систем может быть записано аналогично (11) условие (9) в виде уравнений материального баланса:

$$\sum_{\alpha,i} \nu_{ij}^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} = n^*_{j,0} \quad (j = 1, \ldots, N^*) \qquad (12)$$

где $\nu_{ij}^{(\alpha)}$ — число молей j-го независимого компонента в одном моле i-й составляющей фазы α («стехиометрическое число»).

Нередко вместо условий (12) либо в дополнение к ним используют другие ограничения на возможные вариации чисел молей веществ. Это условия так называемых ограниченных равновесий [2, 31, 44]. С их помощью можно учитывать, в частности, дополнительную экспериментальную информацию о кинетических особенностях происходящих в системе процессов. Например, некоторые молекулы или функциональные группы молекул при заданных условиях могут практически не участвовать в химических превращениях из-за низкой скорости реакций и являться, по существу, инертными составляющими системы. Концентрация таких составляющих не зависит от внешних условий. Может наблюдаться постоянство отношений концентраций веществ, количественные ограничения на степень превращения тех или иных составляющих или фаз и другие дополнительные условия, в том числе и не учитываемые термодинамической моделью системы. Ограниченный объем информации о процессе не позволяет часто сформулировать его кинетическую модель, но учет этой информации при термодинамических расчетах дает возможность скорректировать их результаты и описывать реальные неравновесные системы равновесными моделями. Например, расчет полного (неограниченного) равновесия реакции гидродеалкилирования толуола из смеси четырех молей его с одним молем водорода при 4,3 МПа и 980 К показывает, что равновесная смесь должна содержать метана приблизительно в шесть раз больше, чем бензола, в то время как на опыте получается почти равное количество этих продуктов [45, 46]. Причиной расхождений является инертность в этих условиях ароматических групп бензола и толуола, из-за чего превращение практически полностью протекает согласно уравнению

$$C_6H_5CH_3 + H_2 = C_6H_6 + CH_4$$

При введении в расчет дополнительного условия $n_{C_6H_6} = n_{CH_4}$, отражающего стехиометрию этой реакции, получается результат, согласующийся с экспериментом [46, 47].

При формулировке задачи ограничения могут учитываться двумя способами. Либо в соответствии с ними модифицируются коэффициенты ν_{ij} в (12), либо к (12) добавляются дополнительные условия [2, 47]. Второй способ более общий, так как с его помощью можно ввести нелинейные ограничения или огра-

ничения-неравенства. Например, может оказаться полезным ограничение в виде

$$\sum_{\alpha} n_k^{(\alpha)} \geqslant (1-\gamma_k)\, n_{k,0} \qquad (13)$$

где γ_k — экспериментально определенная максимально достижимая степень превращения k-й составляющей в рассматриваемом процессе; $n_{k,0}$ — исходное число молей k-й составляющей в системе.

При $\gamma_k=0$ и знаке равенства выражение (13) описывает поведение в системе химически инертной составляющей [47].

В случае электрически заряженных составляющих к экстремальным задачам (6), (10) и др. может добавляться условие электронейтральности каждой из фаз:

$$z_1^{(\alpha)} n_1^{(\alpha)} + \dots + z_l^{(\alpha)} n_l^{(\alpha)} = 0 \qquad (14)$$

где $z_i^{(\alpha)}$ — число элементарных избыточных зарядов i-й составляющей фазы α.

Для нейтральных частиц $z_i^{(\alpha)}=0$, поэтому можно рассматривать (14) как частный случай (12), записанный для (N^*+1)-ого компонента — электрического заряда, числа молей которого в любой из фаз системы равны нулю [5]. Для идеальных газовых смесей должно соблюдаться априорно известное уравнение состояния и закон Дальтона для парциальных давлений составляющих. Их тоже можно рассматривать как дополнительные условия к критериям равновесия (6), (10) и др. [34]. Необходимо, однако, следить, чтобы среди дополнительных условий не было избыточных линейно зависимых уравнений, так как иначе возникнут трудности при решении задачи [2; 10, с. 54]. Аналогичные затруднения возникают при неверном выборе независимых компонентов. В системах с многообразными взаимными превращениями веществ выбор независимых компонентов представляет собой нелегкую задачу, и в качестве их обычно принимают атомы входящих в состав системы химических элементов. При этом может случайно оказаться, что два элемента в исходной смеси способны полностью прореагировать друг с другом, давая одно вещество, или что вещества содержат эти элементы в одинаковых относительных количествах. Это значит, что система описывается меньшим числом независимых компонентов, чем число различных химических элементов в ней. Такие и многие другие подобные особенности в дополнительных условиях выявляются и устраняются, как правило, в ходе решения задачи с помощью многочисленных «малых хитростей», определяющих универсальность выбранного метода решения и удобство пользования им [2, 10, 48].

Для систем открытых, т. е. способных обмениваться хотя бы некоторыми из компонентов с окружающей средой, условия сохранения вещества (9), (12) справедливы не для всех, а только для t неподвижных (вне системы!) компонентов. Для термодинамической обусловленности равновесия в качестве внешних свойств должны быть тогда известны (N^*-t) характеристик среды β, таких, как $G_r^{(\beta)}$, $S_r^{(\beta)}$, $H_r^{(\beta)}$, где $(r=t+1,\dots,N^*)$. Характеристическая функция для набора аргументов $(P,\ T,\ n_i^*,\ G_r^{(\beta)})$ $(i=1,\dots,t)$ получается из $G(P,\ T,\ n_j^*)$ преобразованием Лежандра аналогично тому, как вводятся в термодинамике любые другие характеристические функции, кроме внутренней энергии и энтропии [3, 36, 41]. В отечественной геохимической литературе функцию таких переменных обычно называют потенциалом Коржинского [19, 10, 38, 49]. Если химический состав внешней среды известен, можно не вводить специальных функций, а пользоваться для расчета состава открытой системы характеристическими функциями закрытых систем, рассматривая внешнюю среду как одну из фаз закрытой системы, содержащую только подвижные компоненты с заданными термодинамическими свойствами. Исходные значения $n_{j,0}^*$ для этих подвижных компонентов, входящие в условия (9) и (12), следует брать достаточно большими, чтобы эти компоненты не исчезли из фазы β в ходе их перераспределения по всей системе [10, с. 85; 19, с. 144].

Общим условием правильного решения задач по расчету равновесных составов является неотрицательность получающихся неизвестных, т. е.

$$n_i^{(\alpha)} \geqslant 0 \quad (i=1,\dots,l;\ \alpha=1,\dots,k) \qquad (15)$$

Это очевидное с физической точки зрения требование очень важно для организации вычислительных процедур.

4.4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Расчет равновесного состава, если заданы $(P,\ T,\ n_j^*)$, сводится, таким образом, к минимизации нелинейной функции (6) при ограничениях на неизвестные $n_i^{(\alpha)}$ в форме равенства и неравенств типа (12) — (15). Эти ограничения линейны относительно неизвестных, но могут быть, однако, и нелинейные ограничения, например условие (11), при котором ищется максимум энтропии системы (10). В общей формулировке такие задачи относятся к области вычислительной математики, которая называется нелинейным программированием [24, 50, 51]. Получить результат в аналитическом виде не удается, но для численного решения можно использовать многие стандартные программы нелинейной оптимизации, широко распространенные сейчас в экономических, хозяйственных, инженерных и научных расчетах. Возможности некоторых программ, например, таких, как программа MINOS, с помощью которых можно решать задачи с тысячами неизвестных и ограничений [52], превосходят текущие потребности термодинамического моделирования. Надо, однако, иметь в виду малую доступность подобных мощных программ для широкого применения, нерациональ-

ность обращения к ним при решении небольших задач и, главное, существование целого ряда специфических особенностей термодинамических расчетов, которые нельзя заранее учесть никакими приемами вычислительной математики. Поэтому методы расчета сложных равновесий, в которых хотя и используется база современного математического программирования, развиваются тем не менее вполне самостоятельно. Подробный обзор и анализ этих методов можно найти в [2, 3], много внимания уделено им в [5, 9, 10] и ряде других цитированных работ. По этой причине ниже рассмотрены лишь некоторые общие вопросы, не затрагивающие деталей вычислений.

Важнейшим является вопрос о существовании и единственности решения задач расчета равновесного состава. Все имеющиеся методы условной оптимизации позволяют находить локальные экстремумы функций. Характеристические функции могут иметь в пространстве переменных ξ_i несколько таких экстремумов. В термодинамике же прежде всего важно знать абсолютный минимум или максимум характеристической функции, отвечающий стабильному равновесию системы. Так как перспективы разработки эффективных общих алгоритмов глобальной оптимизации сомнительны [51, с. 269], очень важно знать, когда глобальный и локальный минимумы (максимумы) функции совпадают. Это имеет место в случае функций выпуклых (вогнутых) и определенных в выпуклой области [50, с. 309]. Является ли поверхность характеристической функции при разных ξ_i, в том числе и удаленных от равновесных значений, выпуклой или нет, можно выяснить только по ее конкретному аналитическому выражению. Так, анализ формы поверхности характеристических функций систем, состоящих из индивидуальных фаз и (или) идеальных растворов, показал, что имеется единственный экстремум [2, 3, 5]. В неидеальных растворах с изменением термодинамических переменных возможно расслаивание фаз и не исключается существование нескольких локальных экстремумов. Последнее может быть причиной неединственности решения не только для фазовых, но и для химических равновесий в таких системах [53, 54]. Если рассматривают системы с небольшим числом фаз, можно рассчитать последовательно равновесие между каждой парой конкретных фаз, не обращая внимания на то, какой из экстремумов реализуется, т. е. является ли рассчитанное равновесие стабильным или метастабильным. По всем найденным условиям двухфазных равновесий далее можно построить фазовую диаграмму системы, на которой, используя известные правила, нетрудно выделить области стабильных равновесий. Этот путь является общепринятым при расчетах фазовых диаграмм двухкомпонентных систем [7, 8]. Для более сложных систем он, однако, неприемлем. Чтобы определить координаты устойчивого равновесия в таких системах, необходимы дополнительные тесты на стабильность отдельных фаз и системы в целом [55].

В случае минимизации выпуклых функций при ограничениях типа (12)—(15) необходимое и достаточное условия существования решения выражаются с помощью функции Лагранжа L. Для минимизации (6) при условиях (12) эта функция будет иметь вид

$$L(n_i, \lambda_j) = \sum_{\alpha,i} n_i^{(\alpha)} G_i^{(\alpha)} + \sum_j \lambda_j \left(n^*_{j,0} - \sum_{\alpha,i} \nu_{ij}^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)}\right) \quad (16)$$

где λ_j — множители Лагранжа ($j=1, ..., N^*$).

Если $L(n_i, \lambda_j)$ при некотором наборе значений $(\bar{n}_i, \bar{\lambda}_j)$ имеет минимум по переменным $n_i \geqslant 0$ и максимум по переменным λ_j, т. е. точка $(\bar{n}_i, \bar{\lambda}_j)$ является седловой точкой поверхности $L(n_i, \lambda_j)$, то набор $\bar{n}_i$ служит решением задачи условной минимизации (6), (12), (15) [50, с. 368; 56, с. 21]. Конкретная запись этих условий дает $l^{(1)}+...+l^{(\alpha)}$ соотношений, в общем случае нелинейных относительно $n_i^{(\alpha)}$

$$\partial L/\partial n_i^{(\alpha)} = G_i^{(\alpha)} - \sum_j \lambda_j \nu_{ij}^{(\alpha)} = 0 \text{ при } n_i^{(\alpha)} > 0 \quad (17)$$

или

$$\partial L/\partial n_i^{(\alpha)} = G_i^{(\alpha)} - \sum_j \lambda_j \nu_{ij}^{(\alpha)} \geqslant 0 \text{ при } n_i^{(\alpha)} = 0 \quad (18)$$

и N^* линейных уравнений (12), получаемых при дифференцировании (16) по λ_j. Существуют варианты метода минимизации свободной энергии, в которых проводится непосредственный поиск минимума функции (16) либо решается эквивалентная задача определения неизвестных $n_i^{(\alpha)}$ и λ_j из системы $l^{(1)}+...+l^{(\alpha)}+N^*$ уравнений (12), (17). И в том и в другом варианте обычно используется итерационная процедура уточнения некоторого начального приближения, от качества которого во многом зависит скорость сходимости процесса и даже иногда его конечный результат. Обычно систему уравнений (12), (17) преобразуют так, чтобы переменные $n_i^{(\alpha)}$ и λ_j находились в разных итерационных циклах. Такое разделение уравнений на две группы позволяет не только уменьшить число начально задаваемых приближенных значений переменных, но и найти составы каждой из фаз системы по отдельности, что сильно сокращает размерность задач в целом и позволяет решать их на машинах с небольшой оперативной памятью [9, 48]. В частном случае, когда рассчитывается равновесие между фазами постоянного состава, минимизируемые функции являются линейными, и задача (6), (12), (15) решается значительно более удобными методами линейного программирования [37, 38]. К линейному программированию приводит и аппроксимация «целевой» функции линейными сплайнами [57, 58], но этот прием не получил широкого распространения.

Множители Лагранжа λ_j в (16) представляют собой химические потенциалы независимых компонентов равновесной системы. Это видно из сравнения уравнения

$$G = \sum_j n^*_{j,0}\lambda_j \qquad (19)$$

которое получается при подстановке (17) в (4) с учетом (12), с аналогичным уравнением, справедливым для любой гетерогенной системы [41, с. 103]:

$$G = \sum_j n^*_{j,0}G^*_j \qquad (20)$$

где G^*_j — химические потенциалы независимых компонентов.

Выражение (19) позволяет рассчитать равновесия иначе, чем рассмотрено выше, используя принцип двойственности задач математического программирования [50, с. 365; 56, с. 33; 59; 60]. Неравенство (18) с учетом указанного физического смысла множителей λ_j есть не что иное, как условие равновесия для возможных компонентов фазы α (см. разд. 4.1). Оно может служить критерием, по которому в ходе итераций определяют нестабильные составляющие фазы [29, 31]. Более серьезной является проблема разделения фаз на стабильные и нестабильные при текущем наборе переменных. Необходимость в этом возникает всякий раз, когда число возможных фаз больше, чем реально существующих в равновесной системе. Некоторые из возможностей такого разделения рассмотрены в [10, с. 46; 49; 61]. В [61, 62] указан вероятный источник ошибок при итерационных расчетах равновесных составов, когда на основании того или иного критерия некоторые из составляющих или фаз исключают из рассмотрения в ходе расчета, хотя они являются вполне стабильными в отношении равновесного состава системы. К такому ошибочному, «вынужденному» экстремуму могут, по мнению авторов [62], приводить многие ранее использовавшиеся алгоритмы и программы расчета равновесного состава.

Исключение множителей Лагранжа из $l^{(1)}+...+l^{(\alpha)}$ уравнений (17) дает $l^{(1)}+...+l^{(\alpha)}-N^*$ линейных соотношений, связывающих между собой химические потенциалы составляющих. Поскольку $\lambda_j = G_j^*$, эти соотношения приводятся к виду

$$G_i^{(\alpha)} = \sum_j \nu_{ij}^{(\alpha)} G_j^* \qquad (21)$$

Этим уравнениям соответствуют стехиометрические уравнения химических реакций образования i-х составляющих $A_i^{(\alpha)}$ из независимых компонентов A_j^*:

$$\sum_j \nu_{ij}^{(\alpha)} A_j^* = A_i^{(\alpha)} \qquad (22)$$

В частности, если i-я составляющая входит в фазы α и β, то $\nu_{ij}^{(\alpha)} = \nu_{ij}^{(\beta)}$ и из (21) следует условие равновесия этих фаз:

$$G_i^{(\alpha)} = G_i^{(\beta)} \quad (i = 1, \ldots, l) \qquad (23)$$

Система независимых уравнений (21) является основой для расчетов состава методами «химических реакций» или «констант равновесия» [соотношения для констант равновесия получают при подстановке в (21) выражений типа (3)] [2, 3, 63, 64]. В связи с развитием метода минимизации популярность этих в прошлом традиционных способов расчета равновесий упала. В ряде случаев они оказываются, однако, более удобными, чем методы минимизации. Например, химические реакции естественно вписываются в расчетные схемы геометрического программирования [24, 65], детализация равновесия по химическим реакциям позволяет лучше сочетать результаты термодинамических расчетов с кинетическими данными при выяснении механизма процесса.

Особенно часто отдельные уравнения (21) или их аналоги (23) используют при расчетах фазовых равновесий. Это объясняется возможностью рассматривать при небольшом числе фаз только двухфазные равновесия, сочетая их в дальнейшем для выяснения общей картины стабильных наборов фаз в системе при заданных условиях. Поэтому условие (23) до недавнего времени служило единственной основой построения диаграмм состояний двух- и трехкомпонентных систем, а также основой расчета процессов ректификации и сублимации смесей веществ [7, 26, 31, 55, 56]. Однако построение по двухфазным равновесиям диаграмм состояний многокомпонентных систем является часто задачей невыполнимой, если для ее решения не создано специальное математическое обеспечение. Так, четырехкомпонентная система $CaO—MgO—SiO_2—CO_2$ имеет 17 кристаллических фаз и 18 564 нонвариантные точки на диаграмме состояний [67]. Для подобных систем применимы только рассматриваемые здесь общие методы расчета состава, позволяющие сразу же находить стабильный фазовый состав при интересующем наборе переменных [19, 68—70].

Все приведенные выше конкретные формулы относились к расчетам равновесий при заданных независимых переменных P, T, n_j^*. Если по условиям проведения процесса требуется использовать в расчетах иной набор аргументов, возникают некоторые осложнения. Во-первых, любые характеристические функции системы, кроме энергий Гиббса, не удается непосредственно выразить в (1), (2), (4) через их естественные аргументы, так как свойства веществ в правых частях этих равенств приводятся в термодинамических справочниках только в зависимости от P, T, x. Следовательно, давление и температура всегда выступают в качестве параметров, через которые выражается характеристическая функция системы, и нельзя рассчи-

тать ее состав, не зная этих параметров. Во-вторых, при иных (не P, T, n_j^*) аргументах, как можно видеть на примере (11), появляются нелинейные условия оптимизации. Задача может, очевидно, решаться непосредственно поиском экстремума необходимой характеристической функции с включением в число неизвестных помимо $n_i^{(\alpha)}$ и дополнительных параметров (T или P). Неудобство такого подхода заключается в том, что для каждого набора переменных потребуется создание особой программы расчета равновесия. В настоящее время используют другие пути расчетов [31]. Программируют задачу оптимизации какой-либо одной характеристической функции, чаще всего энергии Гиббса. Далее, либо решают серию задач «обычной» минимизации с заданными, но варьируемыми значениями P, T и последующим набором такого результата (P, T, $n_i^{(\alpha)}$), который удовлетворяет дополнительным условиям типа (11), либо минимизируют G при отсутствии данных относительно значений некоторых из естественных аргументов, например T, но с дополнительными условиями типа (11), а недостающие аргументы включают в список неизвестных и по ним проводят добавочные итерационные циклы. При этом основная программа минимизации G остается неизменной и только дополняется подпрограммами решения добавленных уравнений и расчета частных производных $(\partial n_i^{(\alpha)}/\partial T)$, $(\partial n_i^{(\alpha)}/\partial P)$ [2, 5]. Эти частные производные представляют самостоятельный интерес, так как, с одной стороны, они характеризуют возможные погрешности определения равновесного состава, и поэтому их вычисление часто рассматривают как отдельную важную задачу [2, 18, с. 37; 71; 72], с другой стороны, через них непосредственно выражаются такие свойства системы, как теплоемкость, сжимаемость, коэффициент термического расширения и другие термодинамические коэффициенты [5]. Однако, несмотря на широкое распространение последнего варианта расчета равновесий при условиях, отличных от $P=P_0$, $T=T_0$ [2, 5, 34, 43, 73], оценить его возможности в целом не удается, поскольку не выяснены еще условия существования и единственности такого решения.

Опубликован ряд общих программ расчета равновесных составов сложных систем. Программа [74] специализирована для моделирования равновесий и кинетики ферментативных реакций в идеальных растворах. Она написана на языке ФОРТРАН-IV, ее возможности — 250 уравнений ограничивающих условий и 150 составляющих. Одна из наиболее удобных и часто ранее применявшихся программ для расчета равновесий в смесях идеальных газов и индивидуальных веществ — программа NASA (ФОРТРАН-IV) [75]. На том же языке написана программа [76], ориентированная на анализ процессов комплексообразования в идеальных растворах, и программа [43], предназначенная для систем, включающих помимо индивидуальных веществ и несколько фаз переменного состава с идеальными термодинамическими свойствами. В [43] в качестве критерия равновесия выбрано условие максимальности энтропии; имеются подпрограммы расчета некоторых термодинамических коэффициентов сложной системы. Эта программа содержит более 2000 операторов и использует оперативную память объемом не менее 256 Кбайт. Есть программа приблизительно с теми же возможностями, что и [43], на языке АЛГОЛ-60 [73]. Для расчета равновесий в идеальных жидких и газовых растворах предназначены более частные программы [30, 77, 78] на АЛГОЛе [79—82; 83, с. 107] и других машинных и алгоритмических языках. Частичный учет неидеальности в растворах электролитов предусматривается в программе [84] (АЛГОЛ-60). Для последовательного расчета систем с неидеальными растворами описаны более или менее подробно алгоритмы процедур, позволяющие приспособить для этой цели существующие «идеальные» программы [5, 8, 35, 48]. Имеются программы расчета равновесий жидкость — пар, в которых для учета неидеальности фаз использовано уравнение Вильсона [26].

4.5. ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ. ОПТИМИЗАЦИЯ ДАННЫХ

Надежность предсказания свойств реальной системы зависит не только от адекватности ее отображения термодинамической моделью, но и от качества используемых в расчетах термодинамических данных. Общему анализу влияния погрешностей во входных данных на результаты расчета равновесных составов посвящены работы [18, с. 37; 65; 71; 72]. Заранее оценить влияние погрешностей не представляется возможным, иногда оно оказывается значительным. Зависимость результатов расчета равновесий от объема и точности термодинамических данных может быть использована для получения или уточнения сведений о термодинамических функциях отдельных составляющих сложной системы. Во введении уже цитировался ряд работ, в которых развиты методы решения таких «обратных» задач. Не имея возможности подробно рассмотреть этот обширный раздел термодинамических расчетов, отметим его особенность: качество принятой модели внутреннего строения системы непосредственно сказывается на числовых значениях рассчитываемых свойств составляющих. Поэтому в случае, когда выбор единственной модели интересующей системы не может быть обоснован, результаты определения термодинамических свойств частей системы могут оказаться целиком ошибочными. Проблемы корректной постановки обратных задач расчета фазовых и химических равновесий обсуждены во многих публикациях [13—16, 85—88]. Способ решения обратных задач заключается обычно в оптимальном описании экспериментальных данных о свойствах системы на основе модели внутреннего ее строения. Критерии оптимальности могут быть различными, чаще всего используется метод наименьших квад-

ратов. Для решения обратных задач можно эффективно применять и серию «прямых» расчетов равновесных составов [10, с. 156].

Как показывает практика термодинамического моделирования, его успех зависит не только от точности имеющихся в наличии данных о свойствах отдельных составляющих, но и от взаимной согласованности этих данных для всех частей сложной системы одновременно [13, с. 192; 19; 21; 89, с. 14, 58]. Такие оптимизированные наборы данных, во-первых, в точности удовлетворяют всем связывающим их термодинамическим соотношениям. Результат расчета какого-либо химического или фазового превращения по таким данным не зависит от того, какие вещества участвовали на промежуточных стадиях этого расчета, т. е. от пути проведения расчета, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, как если бы данные были абсолютно точными. Во-вторых, базой таких наборов являются наиболее надежно изученные «ключевые» термодинамические величины — свойства отдельных веществ или сложных систем, например условия равновесия фаз в виде диаграмм состояний (T, x), (P, T). Методы оптимизации данных имеют много общего с упомянутыми выше методами решения обратных задач, но для индивидуальных веществ [13, с. 192; 18, с. 6, 187; 19; 21] и для растворов [20, 22, 23, 90] они существенно различаются.

4.6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Приведем конкретные примеры использования расчетов равновесных составов в различных областях науки и техники.

Определение рабочих характеристик двигателей, турбин, компрессоров и других технических устройств, в которых используются химически реагирующие газовые смеси. Потребность в теоретическом анализе процессов горения сложных топлив и режимов работы ракетных двигателей явилась основной причиной быстрого развития общих методов расчета химических равновесий в 50—60-х годах. Для них обычно использовалась модель идеальных химически реагирующих газов. Методы расчета подробно рассмотрены в обзорах [4, 5, 34]. В частности, в работе [5] приведен материал, касающийся расчета температуры адиабатического горения стехиометрических смесей кислорода с водородом и оксофторида хлора (перхлорилфторид) ClO_3F с несимметричным диметилгидразином $C_2H_8N_2$. Рассчитаны равновесные составы, теплоемкости, коэффициенты изотермического сжатия и другие термодинамические производные и изменения этих свойств при адиабатическом расширении газов как для химического равновесия, так и для «замороженных» исходных веществ. Для смеси $C_2H_8N_2+$ $+2ClO_3F$ в расчетах учитывалось 69 составляющих газа: ато-

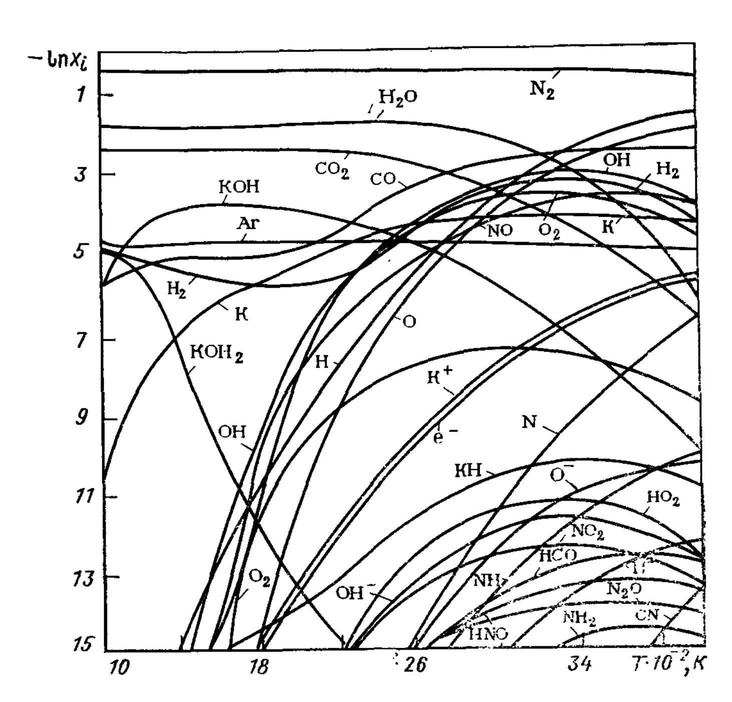


Рис. 4.1. Равновесные концентрации продуктов сгорания метана в воздухе с добавкой 1% K_2CO_3 при общем давлении 0,1 МПа и коэффициенте избытка окислителя, равном 1.

мов, молекул, радикалов. Использована программа [75]. Показано, что для получения правильного результата очень важно полностью учесть все возможные продукты реакции. Так, если единственным продуктом сгорания смеси $H_2+0,5\ O_2$ считать пары воды, то расчетная температура горения при 5 МПа составит 4998 К, если же принять во внимание и другие продукты сгорания, расчет даст значение 3636 К[5].

В [91] определен равновесный состав низкотемпературной (1000—4000 К) газовой плазмы, содержащей элементы C—H—O—N—K—Ar, при давлениях от 0,2 до 10 МПа. Такая система моделирует плазму, образующуюся при сгорании метана в воздухе с добавками K_2CO_3 (до 1%), для увеличения электропроводности. Конечной целью расчетов было определение концентрации электронов в плазме, что необходимо для расчета электропроводности σ. Последняя величина зависит практически только от плотности электронов n_e и их подвижности $\mu_e : \sigma = en_e\mu_e$ (где e — заряд электрона) [92]. Было учтено около 60 составляющих плазмы. Некоторые результаты показаны на рис. 4.1. Аналогичные расчеты проведены для сгорания других углеводородов природного газа с добавками калия и цезия [83, с. 5, 23].

Такие расчеты необходимы для оптимизации работы газового тракта энергетических установок, в частности МГД-генераторов. Покидая рабочую зону установки, газ расширяется и охлаждается. Присутствующие в нем соли щелочных элементов конденсируются, образуя аэрозоль. Так как по мере адиабатического расширения газа меняется его компонентный состав, расчеты условий выделения ионизирующихся присадок должны относиться к каждому из сечений по пути следования потока в отдельности [83, с. 78]. Эта модель локального равновесия позволяет описывать процессы, развивающиеся во времени. С ее помощью, например, рассмотрена динамика ионного обмена между раствором и слоями твердого ионита [93].

Моделирование химических реакций, процессов ионизации, ассоциации, комплексообразования в жидких растворах. Эти расчеты значительно менее надежны, чем расчеты газовых равновесий, поскольку эффекты сольватации сильно влияют на свойства составляющих и нет возможности выделить составляющие из раствора, не изменив существенно их свойств. Только для простых жидкостей со слабыми межмолекулярными связями, например парафиновых углеводородов, наблюдается приблизительное постоянство констант ассоциации в паре и в жидкой фазе [94]. Обычно комплексы в растворе идентифицируют по электрическим, оптическим, термическим и другим характеристикам раствора в целом, а свойства отдельных составляющих находят из тех же данных с помощью обратных расчетов (см. разд. 4.1, 4.5) [13, с. 39; 17]. Такие константы характеризуют лишь изученный раствор, их нельзя применять для расчетов тех же равновесий в других растворителях. Но для предельно разбавленных растворов одного и того же растворителя расчеты равновесных составов по модели идеальных смесей являются вполне надежными. Такие расчеты часто используют для предсказания буферных свойств растворов [95], анализа кривых титрования [79], для нахождения концентрации комплексов по pH раствора и общим количествам комплексообразователей [76]. В работе [76] рассчитан состав раствора, содержащего десять различных металлов и десять лигандов, для чего потребовались данные о константах устойчивости 195 возможных комплексов!

Процессы в ударных волнах, взрыв и детонация. Наряду с обычными для термодинамических моделей уравнениями здесь следует использовать еще и уравнения гидродинамики. Состояние газа за фронтом ударной волны, например, при движении твердого тела в атмосфере или в экспериментах с ударными трубами можно описывать моделью идеальной газовой смеси, дополненной уравнениями сохранения общей энергии и импульса газового потока и уравнением его непрерывности [18, с. 37; 96]. При движении твердого тела в газе задача усложняется нагреванием и абляцией материала; для корректного описания явления необходимо располагать данными о свойствах

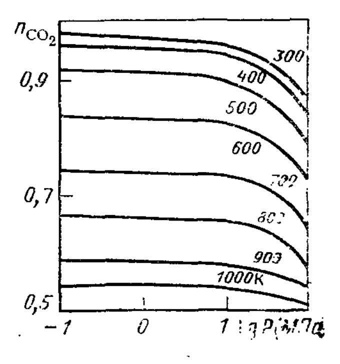


Рис. 4.2. Равновесные значения числа молей CO_2 в газообразной смеси с CO, H_2O и H_2 в зависимости от давления и температуры при $n_{CO}=n_{H_2O}$.

твердого тела и некоторыми кинетическими коэффициентами [97, 98]. В детонирующих системах давление составляет сотни тысяч атмосфер, поэтому при расчетах как для газов, так и для конденсированных фаз надо использовать уравнения состояний, учитывающие неидеальность системы [99].

Химическая технология, металлургия. В отличие от рассмотренных выше примеров, когда равновесный состав представлял интерес постольку, поскольку от него зависели такие параметры процесса, как температура и давление, в химических производствах он интересен как таковой (им определяется выход целевого продукта). Как видно из табл. 4.1 на примере конверсии метана с водяным паром [35], равновесная модель процесса может очень хорошо соответствовать действительности. Система метан — водяной пар рассчитывалась также при различных условиях в [29, 72, 100]. Из других процессов с небольшим числом составляющих укажем на расчеты гидродеалкилирования толуола [47], гидрирования бензола [101], этерификации этанола уксусной кислотой [61, 101], конверсии водяного газа [40]. Интересным результатом работы [40] является обнаружение заметного влияния общего давления в системе на ее равновесный состав из-за неидеальности составляющих (рис. 4.2). Теоретический анализ процесса восстановления смеси сульфатов марганца, железа и цинка углеводородами в присутствии воздуха выявил оптимальные условия получения из этой смеси порошка марганец-цинкового феррита. Находили состав равновесной системы из семи элементов: Fe—Mn—

Таблица 4.1. Экспериментальные и рассчитанные концентрации газообразных продуктов равновесной смеси метана с водяным паром при 1216 К, давлении 0,5 МПа и отношении $n_{H_2O}/n_C=0{,}95$

Составляющая смеси	Концентрация, мол. доли	
	эксперимент	расчет
CH_4	0,035	0,035
CO_2	0,006	0,004
CO	0,231	0,232
H_2O	0,021	0,018
H_2	0,707	0,711

Zn—O—N—H—S [102]. Расчет равновесий в системе Sn—Fe—In—Sb—O—Cl—S позволил определить условия разделения оксидов Sn, Fe, In и Sb возгонкой в присутствии хлора и SO_2. Учитывались данные по 70 соединениям указанных элементов [103]. Примеры расчетов фазовых равновесий при ректификационном разделении жидких смесей имеются в [26, 35, 61]. Как правило, наблюдается отличное согласие с экспериментом [35].

Результаты многих расчетов из области металлургических производств приведены в книге [43]. При моделировании процесса получения стали из чугуна плавкой его на воздухе с кислыми шлаками учитывали 25 конденсированных фаз и 27 газообразных составляющих [104]. Металлический и шлаковый расплавы считали идеальными растворами, содержащими Fe, C, Si, Mn, N и FeO, SiO_2, MnO, Fe_2O_3 соответственно. Сопоставление рассчитанных значений потерь металла с опытными данными для бессемеровского и мартеновского процессов показало их удовлетворительное согласие. Равновесие в доменном процессе выплавки чугуна моделировали с сильно упрощенным набором фаз и составляющих [61], однако в последующем в расчеты была введена дополнительная экспериментальная информация в виде ограничений на степень восстановления оксидов железа и отношения концентраций H_2 и H_2O, а также CO и CO_2 в газах (см. 4.3), что, естественно, улучшило результаты [47].

Высокотемпературный синтез керамических материалов. Это новая область применения термодинамического моделирования. Целью расчетов является выяснение фазового состава керамических образцов в зависимости от условий их синтеза. Технологической особенностью процесса является сильное влияние состава газовой фазы на качество продукции, что объясняется большой пористостью материала на начальной стадии синтеза. Кроме того, последующее наиболее эффективное уплотнение керамической массы, которое проводится горячим прессованием ее, происходит тогда, когда в системе образуется небольшое количество жидкой фазы [68, 69]. Поэтому при расчетах следует учитывать одновременно идеальную газовую фазу, многие индивидуальные кристаллические соединения и расплавы. Имеется ряд публикаций по оптимизации условий синтеза керамик на основе Si_3N_4 [68—70, 105]. В системе C—O—H——N—Si—Ar рассмотрены 43 газообразные составляющие, 6 чистых твердых фаз и один раствор в области давлений от 10^{-3} до 10^5 Па и интервале температур 1700—2800 K [68]. Найдены условия (состав шихты и температура спекания), при которых добавки ZrO_2 должны привести к уплотнению матрицы из Si_3N_4 и Al_2O_3. Контрольные опыты подтвердили правильность рассчитанного фазового состава системы [69].

Испарение веществ, их перенос через газ и осаждение из пара. Моделирование таких процессов позволяет создавать и

совершенствовать способы получения полупроводниковых материалов, в том числе монокристаллических слоев и гетероструктур, а также способы очистки веществ или нанесения на поверхности защитных покрытий. Обычно предполагается, что лимитирующей стадией всего процесса является перенос веществ через газ, а равновесия в области шихты и продукта описываются уравнениями равновесия химических «транспортных» реакций [106]. Так, анализировали, например, систему Cd—Te—N—H—Br в целях выбора условий получения монокристаллов теллурида кадмия с использованием иодида аммония в качестве транспортирующего агента [107], смесь дихлорсилана с аммиаком, с азотом, кислородом, оксидами азота и углерода для получения пленок Si_3N_4 [108], систему Mo—Nb—Cl для нанесения молибденовых покрытий на ниобий [109] и многие другие системы [110—113].

Геохимия, химия космоса. В геохимии термодинамическое моделирование находит многочисленные применения: для анализа процессов образования минералов, их эволюции при взаимодействии с атмосферой и океаном, в геотермометрии, геобарометрии, для выяснения миграции элементов земной коры и условий формирования рудных месторождений, для исследования вулканических процессов и решения ряда других геохимических проблем [10—12; 19; 67; 80; 84; 89, с. 14; 114]. Специфика этих задач состоит в необходимости рассматривать часто многофазные и открытые системы. Так, одна из первых моделей минерального и химического состава почвы на Венере строилась на основе экспериментальных данных о температуре, давлении и химическом составе атмосферы этой планеты, т. е. фактически только по заданным значениям химических потенциалов некоторых из независимых компонентов — кислорода, водорода, углерода и азота. При этом в качестве потенциально возможных кристаллических фаз рассматривали 52 земных минерала [19, с. 216]. С помощью расчетов равновесного состава анализировали гипотезу образования молекул органических соединений из неорганических составляющих в космосе и планетарных атмосферах. Показано, что при низких давлениях в условиях космоса возможно существование ароматических углеводородов [115]. На основе анализа равновесного состава системы H—O—C—N—S—Fe—Mg—Si в зависимости от *P*, *T* и количества водорода были рассмотрены наиболее вероятные процессы образования метеоритов и планет земной группы при аккреции вещества солнечной туманности, в частности условия, при которых могло появиться металлическое железо, входящее в планетарные ядра [116].

* *
*

Приведенный выше далеко не полный перечень проблем, решаемых с помощью термодинамического моделирования, показывает, что общие численные методы расчета равновесий, кото-

рым посвящен этот обзор, являются в настоящее время основным направлением практического применения химической термодинамики. В будущем роль таких общих методов будет, безусловно, возрастать благодаря быстрому распространению и совершенствованию вычислительной техники и расширению фонда данных о термодинамических свойствах веществ.

Автор благодарит за помощь при работе над обзором кандидатов хим. наук С. А. Дегтярева и Н. М. Мухамеджанову.

4.7. ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. М., Наука, т. 1, кн. 2, 1978. 328 с.; т. 2, кн. 2, 1979. 342 с.
2. **Smith W. R.** — Theor. Chem.: Adv. and Perspect., 1980, v. 5, p. 185—259.
3. **Бугаевский А. А.** — Физика молекул, 1981, № 10, с. 97—134.
4. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Методы расчета/Алемасов В. Е. и др. М., ВИНИТИ, т. 1, 1971. 266 с.
5. **Zeleznik F. J., Gordon S.** — Ind. Eng. Chem., 1968, v. 60, N 6, p. 27—57.
6. **Gaye H., Lupis C. H. P.** — Scripta Met., 1970, v. 4, N 9, p. 685—691.
7. **Кауфман Л., Бернстейн Х.** Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Пер. с англ./Под ред. И. Л. Аптекаря, А. Я. Шиняева. М., Мир, 1972. 328 с.
8. **Lukas H. L., Weiss J., Henig E.-Th.** — CALPHAD, 1982, v. 6, N 3, p. 229—251.
9. **Hillert M.** — Physica, 1981, v. 103B, N 1, p. 31—40.
10. **Карпов И. К.** Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981. 248 с.
11. **Вуд Б., Фрейзер Д.** Основы термодинамики для геологов. Пер. с англ./Под ред. В. А. Жарикова. М., Мир, 1981. 184 с.
12. **Курепин В. А.** — Геохимия, 1982, № 1, с. 71—98.
13. Математические методы химической термодинамики. Сб. статей./Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск, Наука, 1982. 224 с.
14. Математические проблемы химической термодинамики. Сб. статей/Под ред. В. А. Михайлова, Г. А. Коковина. Новосибирск, Наука, 1980. 120 с.
15. Математика в химической термодинамике. Сб. статей./Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск, Наука, 1980. 193 с.
16. **Воронин Г. Ф.** — В кн.: Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск, Наука, 1983, с. 5—40.
17. **Россоти Ф., Россоти Х.** Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Пер. с англ./Под ред. Д. И. Рябчикова. М., Мир, 1965. 564 с.
18. 4-я Всес. школа-семинар «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Тезисы докладов. Иркутск, 26—30 окт. 1982. Иркутск, Ротапринт ИЗК СО АН СССР, 1982. 220 с.
19. **Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А.** Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976. 254 с.
20. **Lukas H. L., Henig E. Th., Zimmerman B.** — CALPHAD, 1977, v. 1, N 3, p. 225—236.
21. **Wagman D. D. e. a.** — U. S. Dep. Commer. Nat. Stand. Spec. Publ., 1980, N 572, p. 53—55.
22. **Dörner P. e. a.** — CALPHAD, 1981, v. 5, N 1, p. 41—54.
23. **Воронин Г. Ф., Дегтярева С. А.** — ЖФХ, 1981, т. 55, № 7, с. 1685—1691.
24. **Даффин Р., Питтерсон Э., Зенер К.** Геометрическое программирование. М., Мир, 1972. 312 с.
25. **Джонсон К.** Численные методы в химии. Пер. с англ./Под ред. А. М. Евсеева. М., Мир, 1983. 504 с.
26. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. Пер. с англ./Под ред. В. М. Платонова. М., Химия, 1971. 216 с.
27. **Гиббс Д. В.** Термодинамика. Статистическая механика. Пер. с англ./Под ред. Д. И. Зубарева. М., Наука, 1982. 584 с.
28. **Николаев Б. А.** Термодинамический расчет ракетных двигателей. М., Оборонгиз, 1960. 148 с.
29. **Oliver R. C., Stephanou S. E., Baier R. W.** — Chem. Eng., 1962, v. 69, N 4, p. 121—128.
30. **Ingri N. e. a.** — Talanta, 1967, v. 14, N 11, p. 1261—1286.
31. **Seider W. D., Gautam R., White C. W.** — Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1980, N 124, p. 115—134.
32. **Brinkley S. R.** — J. Chem. Phys., 1946, v. 14, N 9, p. 563—564.
33. **White W. B., Johnson S. M., Dantzig G. B.** — Ibid., 1958, v. 28, N 5, p. 751—755.
34. **Синярев Г. Б.** — В кн.: Статистическая модель турбулентности. Расчеты тепловых процессов, теплопередачи и трения. Труды МВТУ им. Н. Э. Баумана № 159. М., Ротапринт МВТУ, 1973, с. 35—59.
35. **Dluzniewski J. H., Adler S. B.** — Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 1972, N 35, p. 21—26.
36. **Мюнстер А.** Химическая термодинамика. Пер. с англ./Под ред. Я. И. Герасимова. М., Мир, 1971. 296 с.
37. **Карпов И. К., Трошина Г. М.** — ДАН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 693—695.
38. **Мариничев А. Н.** — В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 4. Л., ЛГУ, 1977, с. 138—148.
39. **Воронин Г. Ф.** — ЖФХ, 1974, т. 48, № 9, с. 2195—2198.
40. **Vonka P., Holub R.** — Coll. Czechoslov. Chem. Communs., 1975, v. 40, N 4, p. 931—939.
41. **Базаров И. П.** Термодинамика. М., Высшая школа, 1983. 344 с.
42. **Леонтович М. А.** Введение в термодинамику. М. — Л., Наука, 1952. 200 с.
43. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. М., Наука, 1982. 264 с.
44. **Schott G. L.** — J. Chem. Phys., 1964, v. 40, N 7, p. 2065—2066.
45. **Flowle M. J., Pitts P. M.** — Chem. Eng. Progr., 1962, v. 58, N 4, p. 37—40.
46. **Björnbom P. H.** — Ind. Eng. Chem. Fundam., 1975, v. 14, N 2, p. 102—106.
47. **Grossman I. E., Davidson J.** — Comp. Chem. Eng., 1982, v. 6, N 2, p. 181—184.
48. **Eriksson G.** — Chem. Scr., 1975, v. 8, N 3, p. 100—103.
49. **Шваров Ю. В.** — ДАН СССР, 1981, т. 257, № 5, с. 1221—1224.
50. **Зуховицкий С. И., Авдеева Л. И.** Линейное и выпуклое программирование. М., Наука, 1967. 460 с.
51. Численные методы условной оптимизации. Сб. статей./Под ред. Ф. Гилл, У. Мюррей. Пер. с англ./ /Под ред. А. А. Петрова. М., Мир, 1977. 296 с.
52. **Murtagh B. A.** — Comp. Chem. Eng., 1982, v. 6, N 1, p. 1—5.
53. **Othmer H. G.** — Chem. Eng. Sci., 1976, v. 31, N 11, p. 993—1003.
54. **Heidemann R. A.** — Ibid., 1978, v. 33, N 11, p. 1517—1528.
55. **Michelsen M. L.** — Fluid Phase Equil., 1982, v. 9, N 1, p. 1—19, p. 21—40.
56. **Деннис Дж. Б.** Математическое программирование и электрические цепи. Пер. с англ./Под ред. А. М. Петровского. Изд-во ин. лит., 1961. 215 с.
57. **Dantzig G., Johnson S., White W.** — Manag. Sci., 1958, v. 5, N 1, p. 38—43.
58. **Piehler J.** — Chem. Techn., 1962, Bd. 14, H 7, S. 408—410.
59. **Dorn W. S.** — J. Chem. Phys., 1960, v. 32, N 5, p. 1490—1492.
60. **White W. B.** — Ibid., 1967, v. 46, N 11, p. 4171—4175.
61. **Castillo J., Grossmann I. E.** — Comp. Chem. Eng., 1981, v. 5, N 2, p. 99—108.
62. **Gautam R., Seider W. D.** — AIChEJ., 1979, v. 25, N 6, p. 991—1015.
63. **Avery L.** — J. Chem. Phys., 1982, v. 76, N 6, p. 3242—3248.
64. **Park D. L. M.** — Ibid., 1976, v. 65, N 8, p. 3085—3091.

65. **Dinkel J. J., Lakshmanan R.** — Comp. Chem. Eng., 1977, v. 1, N 1, p. 41—47.
66. **Ansara I.** — Int. Met. Rev., 1979, v. 238, N 1, p. 20—53.
67. **Шмулович К. И.** — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М., Наука, 1973, с. 19—25.
68. **Gauckler L., Hucke E., Lukas H. L., Petzow G.** — J. Mater. Sci., 1979, v. 14, N 6, p. 1513—1518.
69. **Weiss J., Gauckler L. J., Lukas H. L., Petzow G., Tien T. Y.** — Ibid., 1981, v. 16, N 11, p. 2997—3005.
70. **Weiss J., Lukas H. L., Lorenz J., Petzow G., Krieg H.** — CALPHAD, 1981, v. 5, N 2, p. 125—140.
71. **Danes F. E., Geana D.** — Bull. Inst. Politehnic. Bucuresti. Chem. — Metallur., 1981, t. 43, N 2, p. 59—68.
72. **Geana D., Danes F.** — Rev. Roum. Chem., 1981, v. 26, N 11—12, p. 1365—1376.
73. Метод, универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета многокомпонентных гетерогенных систем. Труды МВТУ им. Н. Э. Баумана/Под ред. Г. Б. Синярева. Ротапринт МВТУ, № 268, 1978. 56 с.
74. Computer Programs for Chemistry, v. 2/Ed. by D. F. De Tar, N. Y. — Amsterdam, W. A. Benjamin INC, 1969. 266 p.
75. **Gordon S., Mc Bride B.** — NASA Spec. Publ. 273, 1971. 245 p.
76. **Perrin D. D., Sayce I. G.** — Talanta, 1967, v. 14, N 7, p. 833—842.
77. Математические вопросы исследования химических равновесий/ /Щербакова Э. С., Бугаевский А. А., Карпов И. К. и др. Томск, Изд. ТГУ, 1978. 240 с.
78. **Бугаевский А. А.** — Деп. в ВИНИТИ, 1977, № 440—77 Деп.
79. **Bos M., Meershoek H. Q. J.** — Anal. Chem. Acta, 1972, v. 61, N 2, p. 185—199.
80. **Волков В. П., Рузайкин Г. И.** Математическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. М., Наука, 1974. 150 с.
81. Исследования химических равновесий. Методы расчета, алгоритмы и программы/Под ред. А. В. Николаева, В. Н. Кумока. Новосибирск, Наука, 1974. 336 с.
82. **Rosen E.** — Trans. Inst. Technol. — Pure and Appl. Chem., 29, 1964, N 223, p. 1—28.
83. Теплофизические свойства химически реагирующих гетерогенных систем. Сб. трудов Энергетического ин-та им. Г. М. Кржижановского. Вып. 38./Под ред. Е. В. Самуйлова М., Ротапринт ЭНИН, 1975. 192 с.
84. **Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И.** Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск, Наука, 1976. 132 с.
85. **Русин А. Д.** — Вестник МГУ, Сер. 2. Химия, 1981, т. 22, № 5, с. 435—438.
86. **Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А.** — ЖФХ, 1981, т. 55, № 3, с. 607—611.
87. **Pelton A. D.** — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1980, Bd. 84, N 3, S. 212—218.
88. **Kohler H., Pelton A. D.** — CALPHAD, 1982, v. 6, N 1, p. 39—47.
89. 9-я Всес. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси, 14—16 сент. 1982. Тбилиси, изд-во Мецниереба, 1982. 492 с.
90. **Dörner P., Henig E. Th., Krieg H., Lukas H. L., Petzow G.** — CALPHAD, 1980, v. 4, N 4, p. 241—254.
91. **Юнгман В. С., Гурвич Л. В., Ртищева Н. Т.** — Теплофизика высоких температур, 1966, т. 4, № 4, с. 507—512.
92. **Frost L. S.** — J. Appl. Phys., 1961, v. 32, N 10, p. 2029—2036.
93. **Бугаевский А. А., Спивак И. С., Дубровский Г. Е.** — Деп. в ВИНИТИ, 1975, № 2868—75 Деп.
94. **Stein S. E.** — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, N 19, p. 5685—5690.
95. **Бугаевский А. А., Дунай Б. А.** — ЖАХ, 1971, т. 26, № 2, с. 205—209.
96. **Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я.** — Научные труды института механики МГУ, 1973, № 20, с. 68—73.
97. **Углов А. А., Смуров И. Ю., Лохов Ю. Н.** — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 6, с. 1378—1382.
98. **Laub B.** — AIAA Pap., 1980, N 1476, p. 1—9.
99. **Cowperthwaite M., Zwisler W. H.** — J., Phys. Chem., 1982, v. 86, N 5, p. 813—817.
100. **White C. W., Seider W. D.** — AIChEJ., 1981, v. 27, N 3, p. 466—471.
101. **George B., Brown L. P., Farmer C. H., Buthod P., Manning F. S.** — Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1976, v. 15, N 3, p. 372—377.
102. **Пархоменко Н. В., Белоус В. П., Сорока П. И., Федоренко Д. П.** — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1982, т. 25, № 7, с. 841—844.
103. **Дергачев А. И., Евдокимов В. И., Липатова Н. П., Дробот Н. Ф.** — Деп. в ВИНИТИ, 1980, № 5118—80 Деп.
104. **Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Бородулин Е. К., Трусов В. Г., Синярев Г. Б.** — Изв. АН СССР, Металлы, 1982, № 4, с. 175—178.
105. **Dörner P. e. a.** — J. Mater. Sci., 1981, v. 16, p. 935—943.
106. **Коковин Г. А., Федорова Т. В., Кузнецова Ф. А.** — В кн.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Новосибирск, Наука, 1968, с. 106—121.
107. **Ахроменко Ю. Г., Ильчук Г. А., Лопатинский И. Е., Павлишин С. П.** — Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1981, т. 17, с. 2016—2021.
108. **Morosanu C. E., Segal E.** — Thin Solid Films, 1982, v. 88, N 4, p. 339—346.
109. **Евстюхин А. И., Коленский И. Л., Гаврилов И. И., Шулов В. А.** — Металлургия и металловед. чист. мет., 1980, № 14, с. 16—20.
110. **Nolång B. I., Richardson M. W.** — J. Cryst. Crowth, 1976, v. 34, N 2, p. 198—204.
111. **Richardson M. W.** — Acta Univ. Upsal. abstr., 1978, N 464, p. 1—54.
112. **Spear K. E., Wang M. S.** — Solid State Techn., 1980, v. 23, N 7, p. 63—68.
113. **Vandenbulcke L.** — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, N 7, p. 1584—1587.
114. **Saxena S. K.** — Adv. Phys. Geochem., 1982, v. 2, p. 225—241.
115. **Eck R. V. e. a.** — Science, 1966, v. 153, N 3736, p. 628—633.
116. **Shimazu Y.** — Icarus, 1967, v. 6, N 2, p. 143—174.

CALCULATION OF PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIA IN COMPLEX SYSTEMS

G. F. Voronin

Summary

This rewiew deals with the theoretical thermodynamic prediction of some properties for systems of many constituentsphases and species. Emphasis is placed on questions of numerical calculations of phase and (or) chemical compositions by free energy-minimization method. Employing this technique, rather than other ways of expressing the equilibrium problem, to calculate the composition for complex polyphase and multicomponent systems gives several advantages. The pertinent thermodynamic fundamentals and procedure for the derivation of a model for the calculation of the equilibria are also discussed in detail. A few other problems, such as calculation of state variables starting from the available composition and thermodynamic functions of constituents, determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibria data, as well as mathematical structure of the problem and the various ways in which it can be and has been approached are outlined. A set of examples are chosen to indicate the wide range of application of the thermodynamic models in pure science and technology.

УДК 541.12.034

5. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В. М. Жулин

Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского

Существует обширная литература, посвященная химическим превращениям, в том числе каталитическим, с участием газов под давлением. Роль давления как фактора, стимулирующего химические реакции в газовой фазе, сводится в основном к увеличению концентрации газа, изменению адсорбции на поверхности катализатора и смещению равновесия. Обычно применяемое в таких процессах давление сравнительно невелико и давно используется в промышленных установках. Так, синтез аммиака из азота и водорода (единственный пока промышленный каталитический метод фиксации атмосферного азота) осуществляют при 15 МПа и 673 К. Более высокое давление (около 150 МПа) применяют при полимеризации этилена в газовой фазе.

В отличие от газов жидкости мало изменяют свой объем с увеличением давления. Например, при давлении 1500 МПа объем большинства жидкостей уменьшается всего на 30%, так что нельзя ожидать заметного увеличения скорости реакции за счет повышения концентрации реагирующих веществ. В то же время нередки случаи, когда скорость реакции в жидкой фазе возрастает при повышении давления до 1500 МПа в десятки и даже сотни тысяч раз. Это обусловлено влиянием давления на константу скорости реакции. Повышение давления приводит, естественно, и к изменению константы равновесия, поскольку она равна отношению констант скорости прямой и обратной реакции.

Существование зависимости константы равновесия от давления предпослано общими термодинамическими законами, поскольку давление является такой же термодинамической переменной, как, например, температура. Уравнение, связывающее константу равновесия с температурой через стандартную мольную энтальпию реакции (уравнение Вант-Гоффа), очень часто используют на практике. То же самое можно сказать и об уравнении Аррениуса, связывающем константу скорости реакции с температурой через энергию активации. Однако общие уравнения, характеризующие влияние давления на химические реакции, до последнего времени практически не могли быть применены вследствие недостатка необходимых экспериментальных данных.

Известный специалист в области химической кинетики Лейдлер в начале 60-х годов писал: «Можно получить очень интересную информацию о механизме химических реакций в растворах, измеряя их скорость при различных гидростатических давлениях. В этой области сделано еще очень мало, изучено всего несколько типов химических реакций. Однако таким путем можно получить гораздо больше сведений, чем, например, путем изучения температурной зависимости; разумеется, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении» (**Лейдлер К.** Кинетика органических реакций. М., Мир, 1966, с. 240).

Существуют по крайней мере две причины медленного развития этих исследований. Во-первых, продолжительное время аппаратура высокого давления была малодоступна и была лишь в распоряжении небольшого числа специалистов. Во-вторых, давления, необходимые для исследования реакций в жидкой фазе, составляют сотни и более мегапаскалей, что создавало впечатление, часто сильно преувеличенное, о большой опасности работы с ними.

Применение высоких давлений при полимеризации этилена в промышленных масштабах, а также синтез алмаза при давлениях 8 ГПа и температурах до 2000 К в середине 50-х годов существенно стимулировали развитие техники высоких давлений, что, в свою очередь, создало возможности для ускоренного развития фундаментальных исследований.

В последние 10—15 лет в исследованиях кинетики химических реакций при высоких давлениях применяют практически все методы, ранее доступные лишь в экспериментах, проводимых при обычном давлении. Это различные спектроскопические методы (ЯМР, ЭПР, ИК и др.), методы остановленной струи, температурного скачка, фотохимии. Наряду с обычными реакциями стало возможным изучение быстрых реакций, поступательной и вращательной диффузии молекул, процессов образования мицелл, конформационных переходов.

Высокие давления начали квалифицированно использовать в биохимии и биофизической химии. К настоящему времени в жидкой фазе при высоких давлениях изучено более 1000 реакций в органической и свыше 200 в неорганической химии, не считая работ по синтезу веществ и материалов, многочисленных исследований по фазовым переходам, растворимости, сжимаемости и многих других.

В обзоре рассмотрены и обобщены вопросы количественной связи констант равновесия и скорости различных реакций с давлением; показано, какие выводы делаются на этом основании о механизме и структуре переходного состояния органических реакций. Из обзора со всей очевидностью следует, что использование давления как термодинамической переменной дает в руки исследователя новый метод познания природы химических превращений. Кроме того, полученные результаты указывают на большие возможности химического синтеза при давлениях до 2000 МПа в жидкой фазе как в лабораторной, так и промышленной практике.

СОДЕРЖАНИЕ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Характер влияния давления на химическое равновесие качественно можно предсказать, исходя из принципа Ле Шателье, в соответствии с которым повышение давления должно благоприятствовать реакциям, протекающим с уменьшением объема. Количественная зависимость константы равновесия от давления впервые выведена Планком в 1887 г. Согласно ей изменение константы равновесия с ростом давления контролируется изменением объема системы при реакции, т. е. в первом приближении разностью между объемами продуктов реакции и реагентов *(объемный эффект реакции)*.

Основы теории влияния давления на константу скорости реакции заложил в 1901 г. Вант-Гофф. Он исходил из соотношения, связывающего константу равновесия с давлением, и предположения о том, что изменение константы скорости прямой реакции с повышением давления определяется только изменением объема при переходе от исходного в активированное состояние. В результате Вант-Гофф пришел к зависимости константы скорости реакции от давления, полученной много позднее (в 1935 г.) Эвансом и Поляни на основании теории переходного состояния. Эта зависимость вводит вторую важную для теории влияния давления величину — *объемный эффект активации;* в первом приближении он равен разности между объемом переходного (активированного) состояния и суммой объемов исходных веществ.

Выяснение закономерностей, связывающих объемные эффекты реакции и активации с типами реакций, структурой реагирующих веществ, свойствами растворителей и другими особенностями элементарных и сложных процессов, составляет основу современных экспериментальных исследований химических превращений при высоких давлениях в жидкой фазе. Полученные результаты позволяют извлечь ценную, иногда уникальную информацию о структуре переходных состояний отдельных стадий и механизме процесса в целом, а также определить возможности химического синтеза при высоких давлениях и изменения селективности процессов.

Если сравнивать температуру и давление как термодинамические переменные, то изменение первой позволяет определить энергетический, а изменение второй — объемный профиль химического процесса. Энергия активации элементарных реакций — положительная величина, а объемный эффект активации может быть как отрицательным, так и положительным. Известно, например, что распад одних пероксидов ускоряется, а других замедляется с повышением давления, но и те и другие распадаются быстрее при повышении температуры. Следовательно, даже полуколичественными измерениями скорости реакции при атмосферном и высоком давлении можно обнаружить различия в механизме распада этих соединений.

Измеряя и сопоставляя объемные эффекты активации и реакции, можно оценивать положение переходного состояния на координате реакции и делать выводы о его геометрической структуре.

Нередко, осуществляя тот или иной синтез при атмосферном давлении, химики вынуждены проводить его при повышенной температуре и вместо ожидаемого получают другое соединение. Тогда возникает предположение, что нужное соединение термически лабильно и распадается в условиях синтеза. Поскольку большинство синтетических процессов ускоряется с повышением давления, реакцию можно провести при значительно меньшей температуре при высоком давлении и выделить промежуточное соединение, если предположение о его образовании соответствует действительности. В таком случае применение высоких давлений помогает выяснить механизм процесса и дает возможность направить его в нужную сторону.

Таким образом, для решения многих проблем необходимы сведения об объемных эффектах активации и реакции.

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИИ И АКТИВАЦИИ [1—4]

Из фундаментальных термодинамических соотношений получается следующее выражение для зависимости константы равновесия K от давления P при постоянной температуре T:

$$(\partial \ln K/\partial P)_T = -\Delta V/RT \quad (1)$$

где ΔV — разность между суммой парциальных мольных объемов продуктов реакции и суммой тех же величин исходных веществ при данном P (объемный эффект реакции); R — газовая постоянная; концентрации веществ выражены в единицах, не зависящих от P.

Обычно ΔV определяют для атмосферного давления и обозначают ΔV_0. Объемный эффект реакции ΔV_0 может быть получен не только исследованием влияния давления на константу равновесия, но и измерением парциальных мольных объемов

продуктов реакции и исходных веществ при атмосферном давлении.

Парциальный мольный объем $\overline{V}_0$ соединения — это приращение объема системы при растворении одного моля этого соединения в большом избытке растворителя. Практически проводят измерения для ряда растворов конечных концентраций, а мольный объем определяют экстраполяцией к нулевой концентрации.

Парциальный мольный объем можно определить и по плотности раствора ρ и растворителя ρ_0 [4]:

$$\overline{V}_{0 \atop c\to 0} = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{\rho_0 c} + \frac{M}{\rho_0} \qquad (2)$$

где c — молярная концентрация растворенного вещества; M — его молекулярная масса.

Этот метод наиболее прост и удобен.

Теория переходного состояния, одной из основных предпосылок которой является предположение о существовании равновесия между реагентами и переходным состоянием (ПС), дает аналогичную (1) зависимость константы скорости k реакции от давления:

$$(\partial \ln k/\partial P)_T = -\Delta V^{\ne}/RT \qquad (3)$$

где $\Delta V^{\ne}$ — объемный эффект активации — разность между парциальным мольным объемом ПС и суммой парциальных мольных объемов реагентов.

Величину $\Delta V^{\ne}$ определяют только измерением констант скорости реакции при различных давлениях.

Из уравнения (3) следует, что $\Delta V_0^{\ne}$ ($\Delta V^{\ne}$ при $P \to 0$) представляет фундаментальную физико-химическую величину, знак которой определяет направление влияния давления ($\Delta V_0^{\ne} < 0$ — ускорение, $\Delta V_0^{\ne} > 0$ — замедление реакции), а абсолютное значение — степень влияния давления.

Парциальные мольные объемы реагентов легко измерить при обычном давлении и, зная $\Delta V_0^{\ne}$, можно определить одну из важных характеристик ПС — его объем $V_0^{\ne}$. Определение и сопоставление величин $\Delta V_0^{\ne}$ и ΔV_0 и есть тот уникальный метод изучения структуры ПС, который в настоящее время прочно вошел в практику физико-химических исследований.

В соответствии с уравнениями (1) и (3) экспериментальное определение ΔV_0 или $\Delta V_0^{\ne}$ сводится к измерению констант K или k при нескольких давлениях и последующему дифференцированию, графическому или аналитическому, зависимости $\ln k = f(P)$. Последняя зависимость обычно нелинейна, и указанный выше метод не очень точен, в особенности при малом числе точек на начальных участках кривых. Существует ряд эмпирических или полуэмпирических уравнений для расчета $\Delta V_0^{\ne}$ (ΔV_0) по экспериментальным данным [5]. Наиболее простым, удобным и во многих случаях пригодным для количественных расчетов является уравнение (4), вытекающее из линейного соотношения свободных энергий при изменении давления [1, 5]:

$$\lg(k_P/k_0) = -\Delta V_0^{\ne}\Phi/T \qquad (4)$$

где k_P и k_0 — константы скорости при давлении P и 0,1 МПа; $\Delta V_0^{\ne}$ — объемный эффект активации, м^3/моль; Φ — функция давления.

Как показано в [5], Φ может быть получена из уравнения Тэта, наиболее корректно описывающего сжимаемость жидкостей до высоких давлений:

$$\Phi = [(1+\alpha)P - (\alpha/\beta)(1+\beta P)\ln(1+\beta P)]/R\ln 10 \qquad (5)$$

где α и β в первом приближении равны соответственно 0,170 и $3{,}91\cdot10^{-8}$ Па$^{-1}$ и получены оптимизацией данных по 23 реакциям; $R = 8{,}314$ Дж/(моль·К).

Уравнение (4) справедливо и для вычисления ΔV_0 по константам равновесия.

При изучении влияния давления на константы ионизации предложено для вычисления Φ пользоваться формулой

$$\Phi = P/(1+bP)R\ln 10 \qquad (6)$$

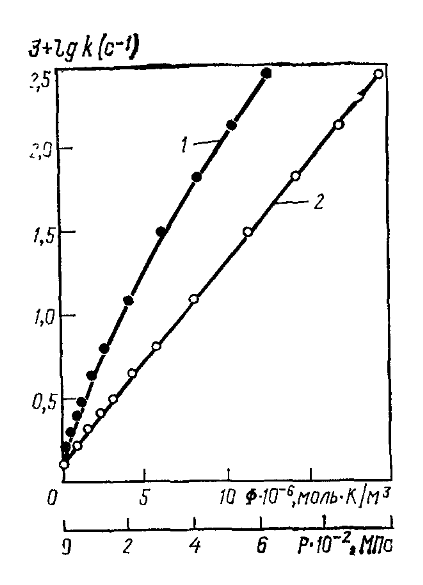
где $b = 9{,}20\cdot10^{-10}$ Па$^{-1}$ [5].

В настоящем обзоре при расчетах использовалась только формула (5).

На рис. 5.1 показана зависимость константы скорости реакции циклоприсоединения по типу Дильса — Альдера от давления (кривая *1*). Эта зависимость типична в том отношении, что с увеличением давления его ускоряющее влияние на реакцию уменьшается (убывает абсолютное значение $\Delta V^{\ne}$). Прямая *2* показывает зависимость $\lg k$ от Φ. Как видно, получена хорошая линейная зависимость в соответствии с (4). Вычисленные нами значения $\Delta V_0^{\ne}$ (см^3/моль) составляют —33,0 (по касательной к кривой *1* при $P \to 0$) и —37,9 (по прямой *2*). Григер и Экерт [6] рассчитали $\Delta V_0^{\ne}$ по другой формуле и получили близкое значение: $-37{,}4\pm0{,}7$ см^3/моль.

Линтон [7] измерил константы скорости автокатализированной этерификации 2,2-диметилпропионовой (пивалиновой) кислоты избытком этанола; его данные приведены на рис. 5.2, из которого видно, что зависимость $\lg(k_P/k_0)$ от Φ линейна в большом интервале давлений для этой реакции, по типу и механизму существенно отличающейся от реакции Дильса — Альдера. Значение $\Delta V_0^{\ne}$ он нашел равным —26,2, а вычисленное нами по прямой *2* (см. рис. 5.2) составляет —32,3 см^3/моль. Заметное различие указывает на необходимость разработки критериев для суждения о том, какой способ более пригоден для точных расчетов $\Delta V_0^{\ne}$ [5].

Большим преимуществом уравнения (4) является возможность оперировать минимальным числом экспериментальных



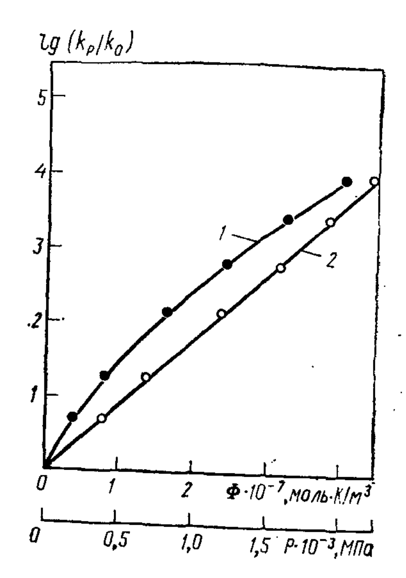


Рис. 5.1. Зависимости логарифма константы скорости реакции Дильса — Альдера между изопреном и малеиновым ангидридом от давления P (*1*) и функции Ф (*2*) (308,3 К) [6].

Рис. 5.2. Зависимости логарифма константы скорости реакции этерификации пивалиновой кислоты (353,3 К) от P (*1*) и функции Ф (*2*).

данных. Предположим, что нам известны всего лишь две константы скорости реакции из данных, приведенных на рис. 5.1: при 0,1 МПа Ф=0 и при 100 МПа Ф=4,34·10⁶ моль·К/м³. Тогда $\lg (k_{100}/k_0) = 0{,}55$ и $\Delta V_0^{\neq} = -0{,}55\cdot308/(4{,}34\cdot10^6) = -39{,}0\cdot10^{-6}$ м³/моль = −39,0 см³/моль. Значение $\Delta V_0^{\neq}$ можно вычислить также по двум константам скорости, определенным при двух высоких давлениях. Наконец, если известно $\Delta V_0^{\neq}$ (ΔV_0) и одна константа скорости (равновесия), по уравнению (4) можно определить значение последней при других давлениях. Для реакций, практически не осуществляемых в обычных условиях, бывает существенным определение констант скорости или равновесия для атмосферного давления по данным, полученным с использованием высокого давления.

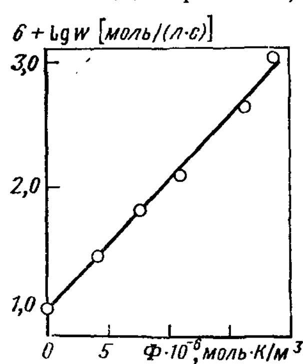


Рис. 5.3. Зависимость логарифма скорости радикальной полимеризации стирола, инициированной термически, от функции Ф (353,3 К).

Выражения для констант скорости сложных химических процессов включают несколько констант различных реакций, т. е. из непосредственных измерений скорости процесса при различных давлениях определяют суммарный объемный эффект активации. Он представляет алгебраическую сумму величин $\Delta V^{\neq}_0$ отдельных стадий, если выражение для скорости содержит соответствующие константы в виде произведения. Например, константа скорости радикальной полимеризации k_w может быть записана в виде

$$k_w = k_{ин}^{1/2} k_р k_{об}^{-1/2} \qquad (7)$$

где $k_{ин}$, $k_р$, $k_{об}$ — соответственно константы скорости инициирования, роста и обрыва цепи.

После логарифмирования (7), умножения обеих его частей на $-RT$ и дифференцирования получаем:

$$-RT\,(\partial \ln k_w/\partial P)_T =$$
$$= -{}^1/_2 RT\,(\partial \ln k_{ин}/\partial P)_T - RT\,(\partial \ln k_р/\partial P)_T + {}^1/_2 RT\,(\partial \ln k_{об}/\partial P)_T$$
$$\Delta V_w^{\neq} = {}^1/_2 \Delta V_{ин}^{\neq} + \Delta V_р^{\neq} - {}^1/_2 \Delta V_{об}^{\neq} \qquad (8)$$

В такого рода случаях получают плавную, «нормальную», зависимость логарифма скорости процесса от давления, или линейную зависимость от Ф, что видно из рис. 5.3. Экспериментальные результаты хорошо укладываются на эту прямую [8].

Если константы скорости отдельных стадий сложного процесса входят в уравнение для общей константы скорости в виде алгебраической суммы, возможны отклонения от обычного хода зависимости скорости процесса от давления или от функции Ф.

При определении $\Delta V_0^{\pm}$ и ΔV_0 опыты проводят нередко при разных температурах. Между тем для сравнения указанных величин необходимо, вообще говоря, приводить их к одной температуре. Сформулировано правило [5], согласно которому увеличение температуры на один градус для неионных реакций увеличивает абсолютное значение ΔV_0 на 0,5±0,1%, если температура немного отличается от 300 К. Предложено руководствоваться этим правилом и для приведения в соответствие значений $\Delta V_0^{\neq}$.

5.2.1. ПРОЦЕССЫ НЕИОННОГО ТИПА

Многие химические реакции бимолекулярны, и при образовании ПС реагирующие частицы сближаются на расстояние, меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. В этих реакциях мольный объем ПС меньше суммы мольных объемов исходных частиц ($\Delta V_0^{\neq}<0$), поэтому реакции ускоряются при повышении давления. К их числу относится присоединение свободного радикала по ненасыщенной связи, влияние давления на которое изучено [9] на примере роста цепи при полимеризации:

$$\sim CH_2-\dot{C}(R')-R + CH_2=C(R')-R \longrightarrow \sim CH_2-C(R)(R')-CH_2-\dot{C}(R')-R \qquad (9)$$

Для всех изученных реакций $\Delta V_p^{\neq} \approx \Delta V_p \approx -20$ см³/моль (303 К), что свидетельствует, по-видимому, о сближении радикала с молекулой мономера при образовании ПС на расстояние, близкое к длине связи С—С.

Реакции рекомбинации свободных радикалов сопровождаются уменьшением объема ($\Delta V_0 < 0$), однако значение $\Delta V_0^{\neq}$ может быть как положительным, так и отрицательным, что зависит от того, протекает процесс в диффузионной или кинетической области.

Недавно с помощью метода ЭПР изучено [10] влияние давления на скорость рекомбинации ди-*трет*-бутилиминильных радикалов (194 К):

$$2[(CH_3)_3C]_2C{=}\dot{N} \xrightarrow{k_{рек}} [(CH_3)_3C]_2C{=}N{-}N{=}C[C(CH_3)_3]_2 \quad (10)$$

Константа скорости $k_{рек}$ на несколько порядков ниже значения, характерного для диффузионных процессов, т. е. реакция происходит в кинетической области, о чем свидетельствует и найденное отрицательное значение $\Delta V_0^{\neq}$ ($-18 \pm 5{,}3$).

Другие реакции присоединения также характеризуются отрицательными значениями $\Delta V_0^{\neq}$ того же порядка. Стюарт [11] нашел, что при димеризации хлоропрена с образованием производных циклобутана $\Delta V_0^{\neq} = -20$. Эта реакция осуществляется через нециклическое ПС (по так называемому бирадикальному механизму). Конкурирующая реакция с образованием производных циклогексена сопровождается еще бóльшим уменьшением объема при образовании ПС ($\Delta V_0^{\neq} = -30$). Последний тип реакции, известный как реакция Дильса — Альдера, привлек значительное внимание исследователей, поскольку использование высокого давления в этом случае позволяло получить дополнительные важные сведения о структуре ПС. Оказалось, что практически во всех изученных примерах реакций Дильса — Альдера $\Delta V_0^{\neq}$ имеет большое отрицательное значение $|\Delta V_0^{\neq}| \geqslant 30$, которое близко к ΔV_0. Следовательно, объем ПС близок к объему циклического продукта реакции, и реакция в общем виде может быть изображена схемой

(11)

Полученные результаты отнюдь не положили конец дискуссии о природе ПС, наоборот, они поставили новые вопросы. Например, вопрос о «раннем» и «позднем» ПС. В плане рассмотренного выше сопоставления $\Delta V_0^{\neq}$ и ΔV_0 данное ПС — «позднее», т. е. в нем атомы сблизились на расстояния, характерные для продукта реакции. В то же время реакции Дильса — Альдера свойственны низкие энергии активации и большие изменения энтальпии, на основании чего химики-органики рас-

Таблица 5.1. Объемные эффекты циклоприсоединения [13]

Диенофил	Диен	$\Delta V_0^{\neq}$, см³/моль	ΔV_0, см³/моль
Малеиновый ангидрид	Изопрен	—39,0	—35,9
	Метоксибутадиен	—43,9	—30,4
	Циклогексадиен	—39,6	—30,3
Диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты	Циклопентадиен	—30,2	—33,6

сматривают это ПС как «раннее». По мнению Ле Нобля, здесь, скорее всего, нет противоречия: ПС может быть «ранним» по энергетическому профилю реакции и «поздним» по объемному [12].

Тем не менее вопрос остается неразрешенным, в особенности если учесть, что для некоторых реакций Дильса — Альдера значения $|\Delta V_0^{\neq}|$ оказались даже более высокими, чем $|\Delta V_0|$ (табл. 5.1). Как видно, из четырех реакций только в последней $|\Delta V_0^{\neq}| < |\Delta V_0|$, в остальных неравенство обращается. Экерт [13] объяснил это явление дополнительным уменьшением объема в результате вторичных взаимодействий несвязывающихся атомов в переходном состоянии. Указанные взаимодействия невозможны по геометрическим соображениям, если в качестве диенофила в реакции принимает участие производное ацетилена.

Значительный интерес в связи с этим представляет изучение реакций, обратных реакциям Дильса — Альдера. Если для прямой реакции $|\Delta V_0^{\neq}| > |\Delta V_0|$, для обратной реакции распада аддукта на исходные соединения следует ожидать в соответствии с принципом микрообратимости отрицательного значения $\Delta V_0^{\neq}$. Недавно исследовано влияние давления на реакции (12) [14, 15]:

(12)

Найдено, что $\Delta V_{0(1)}^{\neq} - \Delta V_{0(1)} = -1$ и $\Delta V_{0(-1)}^{\neq} = -1$ см³/моль.

Таким образом, по $\Delta V_0^{\neq}$ можно судить о том, является ПС циклическим или линейным. Как следует из приведенных выше данных, сближение реагирующих частиц для образования линейного ПС в реакциях присоединения сопровождается изменением объема около —20 см³/моль. Объем циклического ПС меньше суммы объемов исходных молекул нередко на 40 см³/моль (см. табл. 5.1), т. е. на циклизацию приходится также около —20 см³/моль, хотя последнее значение может из-

меняться в зависимости от природы исходных соединений, о чем свидетельствует приведенная выше реакция димеризации хлоропрена с разницей в $\Delta V_0^{\ne}$ при образовании циклического и линейного ПС, равной —10.

В качестве примера внутримолекулярной циклизации по типу Дильса — Альдера приведем реакцию (13), для которой $\Delta V_0^{\ne} = \Delta V_0 = -25$ см³/моль (Изакс, Ван-дер-Беeке [16]):

$$\text{(фурил)}-CH_2-N(Ph)-CO-CH{=}CH-COOC_2H_5 \longrightarrow \text{(аддукт: O-мостик, } COOC_2H_5\text{, H, } H_2C\text{, PhN, C=O)} \quad (13)$$

К настоящему времени только одна из реакций Дильса — Альдера — димеризация 2,3-диметилбутадиена-1,3 рассматривается как процесс, происходящий, по крайней мере частично, через линейное ПС, поскольку $|\Delta V_0^{\ne}|$ на 11 см³/моль меньше, чем $|\Delta V_0|$ [17]. Величина $\Delta S^{\ne}$ обычно имеет большое отрицательное значение для циклического ПС, но в этой реакции составляет —117 Дж/(моль·К), что значительно меньше, чем при димеризации изопрена (—171). Однако следует отметить, что при димеризации изопрена, исследованной теми же авторами [18], разность $\Delta V_0 - \Delta V_0^{\ne}$ достигает —6,5; поэтому, учитывая трудности, возникающие при точном определении больших значений $\Delta V_0^{\ne}$, указанный выше вывод нельзя считать полностью достоверным.

Из других процессов присоединения следует упомянуть так называемую еновую реакцию

$$R-CH_2-CH{=}CH_2 + R'-CO-R' \longrightarrow R-CH{=}CH-CH_2-C(OH)R'_2 \quad (14)$$

которая, хотя и приводит к продукту линейной структуры, имеет, по-видимому, циклическое переходное состояние ($\Delta V_0^{\ne} = -28$; $\Delta V_0 = -27$) [19].

Кроме уже рассмотренных закономерностей, характеризующих влияние давления на реакции присоединения, следует остановиться еще на одной, давно известной и ставшей достаточно общей. Она была установлена Гоникбергом и др. [1] и формулируется следующим образом: в ряду однотипных реакций (например, реакций присоединения) давление больше ускоряет сравнительно медленную реакцию, которая наиболее пространственно затруднена. Пространственные затруднения возникают при сближении валентно-несвязывающихся атомов, и сформулированная закономерность означает фактически, что с увеличением объема этих атомов (групп атомов) будет больше и

уменьшение объема при образовании ПС. Сказанное иллюстрируется примером реакции гомолитического фенилирования *трет*-бутилбензола [1, с. 306]

$$Ph-R + \dot{P}h \longrightarrow \left[\cdot C_6H_5(R)(H)(Ph) \right] \longrightarrow Ph-C_6H_4(R) + H \quad (15)$$

в результате которой образуется смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров. При атмосферном давлении *орто*-изомер получается в наименьшем количестве (отношение изомеров *орто*-:*пара*- составляет 0,65), что объясняется бо́льшими пространственными затруднениями при образовании ПС для *орто*-изомера. С повышением давления до 600 МПа соотношение изомеров *орто*-:*пара*- возрастает вдвое, что соответствует разнице в значениях $\Delta V_0^{\ne}$ около —8 см³/моль.

Эти и другие аналогичные результаты объяснены изменением объемов перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер валентно-несвязанных атомов в ПС: чем больше объем атомов, тем больше перекрывание и уменьшение объема при образовании ПС. Объяснение подтверждено соответствующими расчетами на моделях ПС.

Позднее обнаружены факты, не согласующиеся с этими представлениями [20]. Они объяснены различным уменьшением свободного объема в результате ограничения внутренних движений в ПС [20]. Так, при образовании ПС из двух молекул изменение объема происходит не только из-за сближения их на расстояние, меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, но и в результате уменьшения, например, числа вращательных степеней свободы. По мере возрастания пространственной затрудненности реакции образование ПС должно сопровождаться, как правило, все более значительной потерей внутреннего вращения отталкивающихся групп атомов и, следовательно, более значительным уменьшением объема.

Далее рассмотрим некоторые реакции замещения, которые интересны тем, что ускоряющее влияние давления закономерно связано с величиной константы скорости реакции. Речь идет о гомолитических реакциях типа (16), в которых сольватационные эффекты не играют существенной роли:

$$\dot{R} + X-R' \longrightarrow \underset{d^{\ne}}{R\ldots X\ldots R'} \longrightarrow RX + \dot{R}' \quad (16)$$

где $d^{\ne}$ — расстояние между атомами, связанными с X в ПС.

Угол RXR′ в ПС обычно принимается равным π (коллинеарность). В реакциях этого типа вклад в $\Delta V_0^{\ne}$ пространственных эффектов, по-видимому, мал, поскольку атомы с заместителями

разделены атомом X. Так, если происходят реакции

$$-\overset{\bullet}{\underset{1}{C}} + H-\underset{2}{C}- \longrightarrow -\underset{1}{C}\ldots H\ldots \underset{2}{C}- \longrightarrow -\underset{1}{C}-H + \overset{\bullet}{\underset{2}{C}}- \qquad (17)$$

$$-\overset{\bullet}{\underset{1}{C}} + \underset{2}{C}{=}C \longrightarrow -\underset{1}{C}\ldots \underset{2}{C}{\doteq}C \longrightarrow -\underset{1}{C}-\underset{2}{C}-\overset{\bullet}{C} \qquad (18)$$

то минимальное расстояние между первым и вторым атомами С будет в первом случае равно длине двух связей С—Н, а во втором — длине связи С—С; первое в 1,5 раза больше второго. Еще одна особенность этих реакций состоит в том, что ΔV_0 для них может быть принято равным нулю.

Подавляющее большинство реакций (16) изучено на примере отрыва атома водорода (X=H) главным образом от алкилароматических и алифатических углеводородов. Показано, что между реакционной способностью, выраженной в виде логарифма константы скорости отрыва Н данным радикалом от ряда углеводородов, и объемным эффектом активации существует линейная зависимость. Эта закономерность выражается качественно следующим образом: с ростом давления больше ускоряется та реакция, которая легче протекает при атмосферном давлении. На рис. 5.4 изображена зависимость разности объемных эффектов активации от логарифма отношения констант скорости отрыва Н от i-го углеводорода и от углеводорода, принятого за стандарт (толуол), поскольку исследования были основаны на методе конкурирующих реакций. Прямая на рис. 5.4 отвечает уравнению $\Delta V_i^{\ne} - \Delta V_{ст}^{\ne} = -3{,}3\ \lg(k_i/k_{ст})$.

Достаточно четкая количественная зависимость между реакционной способностью, зависящей для данного радикала главным образом от энергии разрыва связей С—Н в углеводородах, и объемным эффектом активации позволяет предположить, что значение $\Delta V_0^{\ne}$ определяется расстоянием, на которое сближаются атом Н и радикал, и удлинением связи С—Н при образовании ПС; в сумме они составляют $d^{\ne}$ в (16). В этом случае $d^{\ne}$ должно возрастать пропорционально уменьшению $|\Delta V_0^{\ne}|$.

Это предположение соответствует цилиндрической модели Стерна и Эйринга для расчета $\Delta V_0^{\ne}$ [1, с. 175]. Согласно ей величина $|\Delta V_0^{\ne}|$ пропорциональна изменению $|\Delta l|$ общей длины (Σl) реагирующих частиц при образовании ПС: $\Delta V_0^{\ne} = (\Delta l/\Sigma l)\Sigma V$ (где ΣV — сумма объемов частиц). Другими словами, реагирующие частицы представляются в виде цилиндра с усредненным поперечным сечением, которое не изменяется при образовании ПС.

Имеющиеся в настоящее время данные позволяют определить не только разность $\Delta V_i^{\ne} - \Delta V_{ст}^{\ne}$, но и $\Delta V_i^{\ne}$. В работе [21] найдены разности $\Delta V_1^{\ne} - \Delta V_2^{\ne}$ по изменению с повыше-

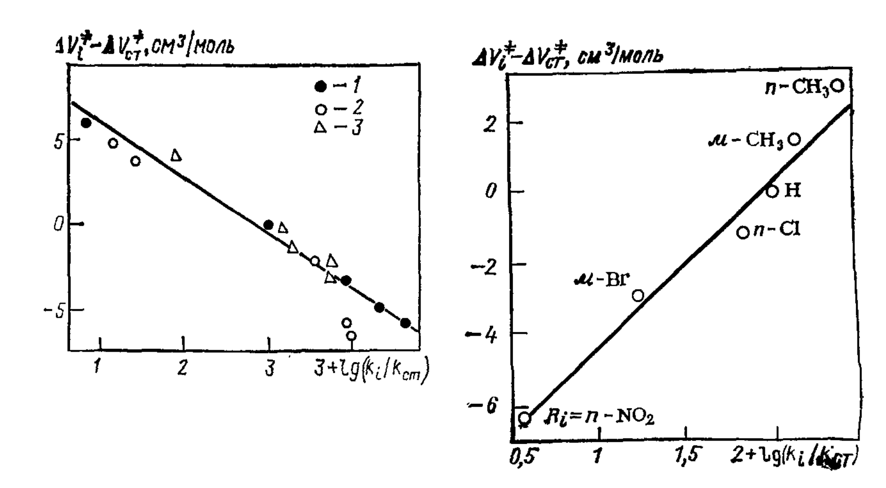


Рис. 5.4. Зависимость объемного эффекта активации от константы скорости отрыва свободными радикалами атома водорода от органических соединений по реакции (16):

1 — R=Br, 323,3 K, R′X: *н*-гептан, толуол, дифенилметан, этилбензол, изопропилбензол (точки слева направо); *2* — полимеризация в присутствии передатчиков цепи: стирол (СТ)+триэтиламин (333,3 K), СТ+масляный альдегид (МА) (323,3 K), акрилонитрил+ +МА (323,3 K), винилхлорид+МА (313,3 K), винилацетат+МА (313,3 K); *3* — R=$(CH_3)_3CO\cdot$, 323,3 K; R′X: *трет*-бутилбензол, толуол (циклогексан), *н*-гептан, дифенилметан, изопропилбензол.

Рис. 5.5. Зависимость объемного эффекта активации от константы скорости отрыва атомом брома атома водорода от толуола и от замещенных толуолов по реакциям (24) и (25) при 343 K.

нием давления отношения констант скорости k_1/k_2 реакций

$$(CH_3)_3C\dot{O} + RH \xrightarrow{k_1} (CH_3)_3COH + \dot{R} \qquad (19)$$

$$(CH_3)_3C\dot{O} \xrightarrow{k_2} (CH_3)_2C{=}O + \dot{C}H_3 \qquad (20)$$

Соответствующие данные приведены в табл. 5.2.

Значения $\Delta V_1^{\ne}$ получены при условии, что $\Delta V_2^{\ne}$ постоянно и равно 2 на основании измерений [10] $\Delta V_0^{\ne}$ реакций

$$[(CH_3)_3C]_2C{=}\dot{N} \xrightarrow{\Delta V_0^{\ne}=3\pm1} (CH_3)_3\dot{C} + (CH_3)_3CC{\equiv}N \qquad (21)$$

$$(CH_3)_3CO\dot{P}(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{\Delta V_0^{\ne}=0{,}2\pm1{,}9} (CH_3)_3\dot{C} + O{=}P(OC_2H_5)_3 \qquad (22)$$

Предположим, что в реакции

$$\underbrace{(CH_3)_3C-\dot{O} + H-C(CH_3)_2Ph}_{\leftarrow d \rightarrow} \longrightarrow \underbrace{(CH_3)_3C-O\ldots H\ldots C(CH_3)_2Ph}_{\leftarrow d^{\ne} \rightarrow} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3COH + \dot{C}(CH_3)_2Ph \qquad (23)$$

$d^{\ne}$ равно сумме длин связей О—Н и С—Н, а d — сумме ван-дер-ваальсовых радиусов О и Н и длины связи С—Н, т. е.

Таблица 5.2. Объемные эффекты активации в реакции отрыва водорода трет-бутоксирадикалом от различных углеводородов (323 К)

Углеводород	k_1/k_2 при 0,1 МПа	$\Delta V_1^{\ne}-\Delta V_2^{\ne}$, см³/моль	$\Delta V_1^{\ne}\pm2$, см³/моль
трет-Бутилбензол	0,072	—10,0	—8,0
Толуол	0,99	—14,0	—12,0
Циклогексан	1,42	—14,4	—12,4
н-Гептан	1,90	—15,5	—13,5
Дифенилметан	5,42	—16,5	—14,5
Изопропилбензол	6,15	—17,1	—15,1

$d-d^{\ne}=(0{,}136+0{,}117+0{,}110)-(0{,}096+0{,}110)=0{,}157$ нм; этому изменению расстояния соответствует $\Delta V_2^{\ne}=-15$. Если $|\Delta V_1^{\ne}|$ изменяется пропорционально $(d-d^{\ne})$, для ПС реакции *трет*-бутокси-радикала с *трет*-бутилбензолом ($\Delta V_1^{\ne}=-8$) $d^{\ne}=0{,}279$ нм, т. е. на 35% больше, чем $d^{\ne}$ в ПС (23).

Изменению $\Delta V_1^{\ne}$ от —8 до —15 при переходе от *трет*-бутилбензола к изопропилбензолу соответствует увеличение k_1 в 80 раз, если принять обоснованное допущение, что k_2 при этом не изменяется. Для реакций с участием атома брома найдены изменения реакционной способности и $\Delta V_0^{\ne}$ в более широких пределах. Так, при переходе от *н*-гептана к изопропилбензолу $\Delta V_0^{\ne}$ изменяется на 12 см³/моль, а константа скорости реакции — почти на 4 порядка (см. рис. 5.4), поэтому возможно даже большее увеличение $d^{\ne}$ в ПС такого типа реакций, чем рассчитанное выше.

Рассмотренные данные, полученные с применением высокого давления, позволяют предположить, что в ряду однотипных реакций с изменением химической реакционной способности может существенно изменяться структура (геометрия) ПС. Это предположение подтверждается также результатами, полученными при изучении конкурентного бромирования замещенных толуолов

$$\dot{B}r + CH_3-C_6H_5 \xrightarrow{k_c} \dot{C}H_2-C_6H_5 + HBr \qquad (24)$$

$$\dot{B}r + CH_3-C_6H_4R_i \xrightarrow{k_i} \dot{C}H_2-C_6H_4R_i + HBr \qquad (25)$$

где изменение реакционной способности атома Н в CH_3-группе определяется [9] индукционными эффектами и линейно связано с σ-константами заместителей Гаммета.

Заместители R_i варьировали от электронодонорных (*пара*- и *мета*-CH_3) до сильных электроноакцепторных (*пара*-NO_2). По сравнению с реакциями радикального замещения, в которых изменение реакционной способности обусловлено изменением энергии разрыва связи С—Н, данная серия реакций характеризуется тем, что с повышением давления значительнее ускоряется более медленно протекающая реакция. Так, для крайних членов ряда (R_i-*пара*-CH_3 и *пара*-NO_2) соотношение констант скорости при 0,1 МПа составляет 65 и $|\Delta V_i^{\ne}|$ медленной реакции (R_i-*пара*-NO_2) на 9,4 см³/моль больше. Если, как ранее, отложить $(\Delta V_i^{\ne}-\Delta V_{ст}^{\ne})$ против $\lg(k_i/k_{ст})$, то точки укладываются на прямую (рис. 5.5) $\Delta V_i^{\ne}-\Delta V_{ст}^{\ne}=4{,}8\lg(k_i/k_{ст})+0{,}4$. Линейная зависимость существует также между $\Delta V_i^{\ne}-\Delta V_{ст}^{\ne}$ и σ-константами заместителей.

В соответствии с экспериментальными результатами с усилением электроноакцепторных свойств заместителя $|\Delta V_0^{\ne}|$ возрастает, т. е. $d^{\ne}$ должно уменьшаться. Вероятно, по мере смещения электронных пар бензильной связи С—Н к атому углерода (и уменьшения константы скорости реакции) атому брома необходимо подойти ближе к атому водорода, чтобы перевести электрон на орбиталь образующейся связи H—Br.

Чаще встречаются реакции, скорость которых связана как с электронной структурой реакционного центра, включая индукционные влияния, так и со стерическими и сольватационными факторами. Приведенные выше типы реакций радикального замещения с переносом атома Н являются удачными случаями, где эти факторы в значительной степени разграничены, поэтому между реакционной способностью и характером и интенсивностью влияния давления наблюдаются простые соотношения.

Отметим, что предположение о существенном изменении геометрии переходного состояния в ряду однотипных реакций не является единственным объяснением экспериментальных данных, приведенных на рис. 5.4, хотя оно и подтверждено полуэмпирическими расчетами [22], основанными на известных данных об энергиях активации и теплотах аналогичных реакций переноса Н.

Другое объяснение включает предположение, что наряду с обычным протеканием процесса через определенный энергетический активационный барьер возможно и квантово-механическое туннелирование водорода, осуществляемое с меньшей энергией активации и не требующее сближения реагирующих частиц на короткое расстояние. Следовательно, туннелирование атома Н должно характеризоваться меньшим значением $|\Delta V_0^{\ne}|$, чем обычный перенос того же атома.

С этих позиций туннелирование не вносит существенного вклада в скорость реакции переноса атома водорода от кумола к *трет*-бутокси-радикалу. С увеличением энергии разрыва связи С—Н роль туннелирования возрастает, и значение $|\Delta V_0^{\ne}|$ уменьшается. Это объяснение заслуживает внимания, поскольку оно может быть подтверждено или отвергнуто экспериментально. Для радикальных реакций этот вопрос рассматривался пока только в одной работе [19], в которой методом ЭПР изучена изомеризация 2,4,6-три-*трет*-бутилфенила и 2,4,6-трис-

(пердейтеро-*трет*-бутил)фенила в соответствующий 3,5-ди-*трет*-бутилнеофил:

$$(CX_3)_3C\text{-}C_6H_3^{\bullet}(C(CX_3)_3)\text{-}C(CX_3)_2CX_3 \longrightarrow (CX_3)_3C\text{-}C_6H_2X(C(CX_3)_3)\text{-}C(CX_3)_2\dot{C}X_2 \quad (26)$$

X = H или D

Если эта реакция осуществляется по механизму туннелирования, то атом дейтерия должен значительно труднее «просачиваться» через потенциальный барьер, т. е. при использовании пердейтерированного соединения реакция должна проходить с нормальной энергией активации. Оказалось, что замена H на D отражается на величинах $\Delta V_0^{\ne}$: $\Delta V_H^{\ne}=5{,}3\pm1{,}6$, $\Delta V_D^{\ne}=-1{,}2\pm2{,}0$ см³/моль. Не останавливаясь на причинах положительного значения $\Delta V_H^{\ne}$, подчеркнем, что $\Delta V_H^{\ne}$ и $\Delta V_D^{\ne}$ заметно различаются.

5.2.2. ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ СОЛЬВАТАЦИОННЫМИ ЭФФЕКТАМИ

В предыдущем разделе рассмотрены реакции, в которых объем изменяется в результате реорганизации самих реагирующих частиц. Если же процесс происходит с образованием ионов, то в изменение объема вносят вклад сольватационные эффекты. Ионы обладают большими электростатическими силами притяжения, что проявляется в явлении электрострикции — локальном сжатии до высокой плотности молекул растворителя вокруг ионов.

Сольватационные эффекты нередко играют решающую роль в изменении термодинамических и кинетических параметров с повышением давления. (Этот вопрос подробно осветил, включая исторический аспект, Хаманн [23].) Одним из примеров является смещение равновесия диссоциации нейтральных молекул на ионы в сторону образования ионов с повышением давления, хотя процесс и протекает в этом направлении с увеличением числа частиц или без изменения последнего. Так, константа диссоциации воды при повышении давления от атмосферного до 800 МПа возрастает в 50 раз (298 K).

Изменение объема в результате электрострикции ($\Delta V_{эл}$) в расчете на моль ионов описывает выражение, выведенное на основании модели Друде — Нернста — Борна [23]:

$$\Delta V_{эл} = -\frac{N_A z^2 e^2}{2r\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial P} + \frac{N_A z^2 e^2}{2r^2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{\partial r}{\partial P} \quad (27)$$

где N_A — число Авогадро; ze — заряд иона (z — число зарядов протона e); ε — диэлектрическая проницаемость растворителя, рассматриваемого в виде непрерывной среды; r — радиус иона.

Формула (27) показывает, что: 1) многозарядные ионы характеризуются более высокими отрицательными значениями $\Delta V_{эл}$; 2) $-\Delta V_{эл}$ обратно пропорционален радиусу иона; 3) $-\Delta V_{эл}$ пропорционален величине $\varepsilon^{-2}(\partial\varepsilon/\partial P)$, которая возрастает в ряду растворителей с уменьшающейся ε. Все эти выводы подтверждаются результатами соответствующих измерений парциальных мольных объемов в различных растворителях [23].

Формула (27) дает величину $\Delta V_{эл}\approx-20$ см³/моль для образования двух одновалентных ионов в воде. По данным Кона и др. [23], кажущийся парциальный мольный объем глицина $\overset{+}{N}H_3CH_2CO_2^-$ в воде при 298 K равен 43,5, а та же величина для неионизированного изомера — амида гликолевой кислоты H_2NCOCH_2OH составляет 56,2 см³/моль. Разница в 12,7 см³/моль есть следствие электрострикции при растворении глицина.

При образовании полярного переходного состояния экспериментально определяемую величину $\Delta V_0^{\ne}$ принято разделять на две составляющие: $\Delta V_1^{\ne}$ — внутренняя, или структурная, и $\Delta V_2^{\ne}$ — сольватационная. Наиболее четко роль $\Delta V_2^{\ne}$ впервые продемонстрировали Буханан и Хаманн [23] при исследовании влияния давления на реакцию S_N1-сольволиза *трет*-бутилхлорида в смеси 80% этанола и 20% воды (298 K). Медленная стадия этой реакции — гетеролитический разрыв связи C—C с образованием иона карбония:

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3\overset{\delta+}{C}\ldots\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C} + Cl^- \quad (28)$$

Растяжение связи в ПС обусловливает положительное значение $\Delta V_1^{\ne}$, равное примерно 5 см³/моль; в целом реакция существенно ускоряется с ростом давления и, следовательно, характеризуется отрицательным $\Delta V_0^{\ne}$, причем, судя по значению последнего, $\Delta V_2^{\ne}$ должно быть равно около —25 см³/моль, что соответствует изменению, происходящему при сольватации свободных ионов. Следовательно, приведенные результаты указывают на полное разделение зарядов в ПС данной реакции.

Примером применения модели Друде — Нернста — Борна для подтверждения механизма, по-видимому, может служить также сольволиз норборнильных производных. Значительный интерес к этой реакции возник из-за большой разницы в скоростях сольволиза *эндо*- и *экзо*-изомера и вследствие этого из-за противоречивых представлений о природе промежуточных карбониевых ионов.

В настоящее время считается достаточно обоснованной точка зрения, согласно которой при сольволизе *эндо*-производных получается классический, а при сольволизе *экзо*-производных — неклассический карбониевый ион.

Как видно, в классическом ионе заряд расположен на атоме углерода, а в неклассическом он рассредоточен, что равно-

сильно увеличению радиуса иона при одном и том же заряде. В соответствии с формулой (27) это должно привести к меньшему значению $|V_{эл}|$. Действительно, для реакции (29) $\Delta V_0^{\neq}$ равно —17, а для реакции (30) —14,3 см³/моль [24]. Известны и другие данные, свидетельствующие об уменьшении $|\Delta V_0^{\neq}|$ при делокализации заряда в ПС [25].

(29)

эндо-2-норборнил-тозилат → + $^-$OTs

(30)

экзо-2-норборнил-тозилат → + $^-$OTs

Влияние растворителя на $\Delta V_0^{\neq}$ часто оценивают на основании электростатической модели, берущей начало от Кирквуда [13], где изменение энергии Гиббса определяется как работа переноса точечного дипольного момента μ из вакуума в центр сферической полости радиусом r внутри изотропной непрерывной среды с диэлектрической проницаемостью ε. Если частицы A и B реагируют через переходное состояние M, то

$$\Delta V_0^{\neq} = \Delta V_1^{\neq} - N\left(\frac{\mu_M^2}{r_M^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_B^2}{r_B^3}\right)\frac{\partial q}{\partial P} \qquad (31)$$

$$q = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$$

При отсутствии неэлектростатических взаимодействий зависимость $\Delta V_0^{\neq}$ от $\partial q/\partial P$ должна быть линейной, и из нее можно определить $\Delta V_1^{\neq}$ и $\Delta V^{\neq}_2$, а при известных μ_A и μ_B оценить дипольный момент ПС. Хотя в кинетических исследованиях приходится использовать растворители весьма разной структуры (для более широкого варьирования ε), в том числе и с неэлектростатическими взаимодействиями, указанные измерения позволяют в некоторых случаях сформулировать интересные заключения [13]. Однако нужно отметить, что разделение общего объемного эффекта активации на структурную и сольватационную составляющие встречает большие затруднения, в особенности при сложном механизме процесса. Чаще всего такого рода интерпретация результатов не носит количественного характера.

В последние годы стали появляться работы, освещающие возможности использования высоких давлений для решения вопроса о существовании туннельного эффекта в данной реакции переноса H^-, H^-. Например, изучена реакция гидридного переноса между лейкооснованием кристаллического фиолетового и хлоранилом в растворе в ацетонитриле [26]:

$$Ar_3C{-}H(D) + O{=}C_6Cl_4{=}O \longrightarrow Ar_3\overset{+}{C} + (D)HO{-}C_6Cl_4{-}O^- \qquad (32)$$

$$Ar = (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}$$

Объемные эффекты активации переноса H^- и D^- различаются: $\Delta V_H^{\neq} = -25$, $\Delta V_D^{\neq} = -35$ см³/моль; кроме того, кинетический изотопный эффект k_H/k_D, равный при атмосферном давлении 11,5, уменьшается с увеличением давления до 7,5 при 200 МПа.

Другой пример — перенос протона в реакции

$$O_2N{-}C_6H_4{-}CH_2NO_2 + NH{=}C[N(CH_3)_2]_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}\overset{-}{C}HNO_2 + H_2\overset{+}{N}{=}C[N(CH_3)_2]_2 \qquad (33)$$

изучен Сугимото, Сасаки и Осуги [16], причем в среде метиленхлорида $\Delta V_H^{\neq} = \Delta V_D^{\neq} = -15$ см³/моль, но в толуоле $\Delta V_H^{\neq} = -18$, а $\Delta V_D^{\neq} = -24$ см³/моль. В последнем случае кинетический изотопный эффект также уменьшается с повышением давления.

Таким образом, намечаются экспериментальные пути выявления квантово-механического туннелирования с использованием в кинетических исследованиях высоких давлений. Однако теоретическая интерпретация результатов еще крайне несовершенна. Непонятна, в частности, роль растворителя при туннелировании и его влияние на объемный эффект активации и кинетический изотопный эффект.

5.3. ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ С ПОВЫШЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Применение высоких давлений позволяет весьма существенно увеличивать вязкость жидкостей и, следовательно, уменьшать скорости поступательных и вращательных перемещений молекул. В химии нередко встречаются реакции, скорость которых определяется диффузионными факторами. К числу их принадлежит реакция обрыва цепи при полимеризации, осуществляемая рекомбинацией или диспропорционированием полимерных радикалов. Экспериментальные данные показывают [9], что влияние давления на скорость этих реакций характеризует-

ся объемным эффектом активации вязкого течения жидкой среды $\Delta V_D^{\ne}$, в которой осуществляется реакция. В процессе вязкого течения молекулы переходят из одного временного положения равновесия в другое в направлении действия тангенциальной силы. Этот элементарный процесс аналогичен самодиффузии. Единственное различие состоит в том, что при самодиффузии молекулы перемещаются беспорядочно, в то время как при вязком течении эти перемещения упорядочены.

По теории Эйринга, при вязком течении движение одного слоя молекул относительно другого происходит благодаря переходу молекулы из одного равновесного состояния в другое в том же самом слое, отсюда имеем следующее уравнение для $\Delta V_D^{\ne}$ [27]:

$$(\partial \ln V\eta/\partial P)_T = \Delta V_D^{\ne}/RT \qquad (34)$$

где V и η — соответственно мольный объем и вязкость растворителя.

Поскольку V уменьшается значительно меньше, чем увеличивается η, $\Delta V_D^{\ne}$ имеет положительное значение $10 \div 20$ см³/моль в зависимости от природы растворителя. Положительное значение $\Delta V_D^{\ne}$ отражает положение теории Эйринга о том, что для перехода молекулы из одного состояния в другое необходимо наличие свободного места (дырки), на образование которой затрачивается энергия, связанная с раздвижением остальных молекул; при этом общий объем системы возрастает.

Аналогия между вязким течением и самодиффузией подтверждается экспериментально, в частности измерениями [9] объемного эффекта активации поступательной самодуффузии жидкостей, который удовлетворительно описывается формулой (34).

Объемный эффект активации реакции обрыва цепи при полимеризации стирола впервые оценен в 1956 г. [9]. Полученные данные явились, по-видимому, первым серьезным экспериментальным обоснованием протекания этой реакции в диффузионной области. Позднее аналогичный вывод сделан для полимеризации метилметакрилата по данным, полученным без применения высокого давления. Более того, ряд наблюдений привел к заключению, что обрыв цепи при полимеризации метилметакрилата определяется не поступательной диффузией макрорадикалов, а диффузией свободнорадикальных центров полимерных частиц, образовавших пару [28].

Большинство известных констант скорости рекомбинации низкомолекулярных радикалов в жидкой фазе по порядку величины близко к диффузионным константам скорости. Так, для алкильных радикалов $k_{рек} \approx 2 \cdot 10^9$ л/(моль·с) [29]. Изучение скорости рекомбинации ряда иминильных радикалов показало, что только пространственные затруднения уменьшают скорость до значений, выходящих за пределы диффузионной области [30].

Таким образом, многие процессы рекомбинации низкомолекулярных свободных радикалов должны замедляться с повышением давления. Однако данных об этом крайне мало, а имеющиеся не всегда носят определенный характер.

Роль диффузионных факторов особенно велика при термических и фотолитических превращениях азосоединений и пероксидов, когда два свободных радикала образуются одновременно в одной точке раствора.

Влияние давления на термический распад азосоединений и пероксидов рассмотрено во многих работах [4, 9]. На первой стадии распада образуются два радикала, один из которых быстро отщепляет молекулу N_2 (или CO_2). Далее пара радикалов может либо соединиться в клетке из молекул растворителя, либо разойтись путем поступательной диффузии. При рекомбинации в клетке здесь получается соединение, не тождественное исходному, поэтому исследование кинетики распада при различных давлениях дает возможность определить $\Delta V_0^{\ne}$, характеризующий распад с разрывом одной химической связи. Как и ожидалось, $\Delta V_0^{\ne}$ оказался положительным, составляющим 3—5 см³/моль [9].

Оценив объемный эффект активации поступательной диффузии $\Delta V_D^{\ne}$ по формуле (34) и определив долю радикалов, вышедших из клетки, оказалось возможным найти $\Delta V_{рек}^{\ne}$ реакций в клетке. Его значение для гомолиза, например, азобисизобутиронитрила также оказалось положительным (6 см³/моль). Это означает, что рекомбинация в клетке цианизопропильных радикалов замедляется с повышением давления, но в меньшей степени, чем их поступательная диффузия ($\Delta V_D^{\ne} = 15$ см³/моль в толуоле). Было высказано предположение, что скорость реакции радикалов в клетке может определяться вращательной диффузией, которая, по результатам измерений Джонаса с сотр, методом ЯМР самодиффузии жидкостей, нередко в меньшей степени замедляется с повышением давления, чем поступательная диффузия, а $\Delta V_0^{\ne}$ составляет 5—12 см³/моль [9].

Указанное предположение подтверждается результатами по разложению несимметричных азоалканов, имеющих один оптически активный центр. Данные свидетельствуют о том, что вращение радикалов в клетке происходит значительно быстрее, чем рекомбинация [31].

Влияние вязкости среды на вращательную диффузию следует учитывать при рассмотрении зависимости от давления скорости переходов типа

$$^{-}O{=}C(R){=}N^{+}(CH_3)_2 \rightleftarrows O{=}C(R){-}N(CH_3)_2 \qquad (35)$$

В [32] методом ПМР изучена инверсия (35) N,N-диметилформамида (ДМФ), N,N-диметилацетамида (ДМА) и N,N-ди-

Таблица 5.3. Объемные эффекты активации инверсии N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида и N,N-диметилбензамида [реакция (35)] в различных растворителях [298,3 К, %(об.)]

Растворитель	$\Delta V_0^{\ne}$, см³/моль		
	ДМФ	ДМА	ДМБ
Нет	—	7,6	—
60% CCl_4, 20% ГМДСО*	7,8	5,5	9,6
80% C_6D_6	9,8	9,0	8,1**
60% $(CD_3)_2CO$, 20% ТМС*	9,4	10,0	8,6
80% $(CD_3)_2SO$	—	6,8	—
80% CD_3CN	9,1	9,3	9,5
80% CD_3OD	9,6	7,6	12,9
80% D_2O	6,0	1,6	8,9

* ГМДСО — гексаметилдисилоксан; ТМС — тетраметилсилан.
** 40% C_6D_6/40% $CD_3C_6D_5$.

метилбензамида (ДМБ) при давлениях до 200 МПа в различных растворителях. Для всех систем получены положительные $\Delta V_0^{\ne}$ (табл. 5.3).

Авторы [32] объясняют эти результаты пространственными факторами. При вращении вокруг связи C—N другие молекулы должны быть вне тороидального объема вращения, что приводит к увеличению объема на 13 см³/моль. Однако эта модель не объясняет уменьшения $\Delta V_0^{\ne}$ до 1,6 см³/моль для системы ДМА — D_2O.

Как уже отмечалось, вращение молекул связано с вязкостью системы, при увеличении которой с ростом давления скорость вращения уменьшается, причем значения $\Delta V_0^{\ne}$ имеют тот же порядок, что и приведенные в табл. 5.3. В то же время известно, что вода представляет собой аномальную жидкость. Сжатие до 200 МПа (303 К) увеличивает вязкость воды всего на 13%, а, например, вязкость C_6H_6 или CCl_4 возрастает уже при 100 МПа более чем в 2 раза. При более низких температурах первоначальное сжатие до 100—200 МПа приводит даже к уменьшению вязкости воды. Это объясняется разрывом и реорганизацией сетки водородных связей в воде в направлении образования структуры, обеспечивающей при дальнейшем сжатии такое же поведение воды, как обычной жидкости [33].

Реорганизация структуры воды в указанном направлении может быть достигнута введением посторонних веществ, причем степень реорганизации должна зависеть как от природы этих веществ, так и от их количества. Действительно, введение в 5%-ный по массе раствор ДМА в воде сравнительно небольших количеств NaBr (0,14 моляльный раствор) повышает $\Delta V_0^{\ne}$ инверсии до 5,6 см³/моль [34]. При добавлении соизмеримого количества мочевины получают меньший эффект.

Число процессов, для которых при интерпретации объемных эффектов необходимо учитывать вклад от изменения вязкости с повышением давления, этим не ограничивается. Рассмотренные выше представления, по-видимому, можно распространить и на следующий процесс:

CH₃O, OCH₃ … ⇄ … ⇄ … (36)

Константа скорости вырожденной перегруппировки 1,2-диметокси-2-норборнилкатиона при 277 К уменьшается с повышением давления; этому уменьшению соответствует $\Delta V_0^{\ne}$ = 8,7 см³/моль [35]. Авторы работы [35] приходят к выводу, что неклассический карбкатион по объему больше, чем классический, но, проводя параллель с реакциями (29) и (30), подчеркивают, что разница в объемах для реакции (36) в два с лишним раза выше. Поскольку положительное значение $\Delta V_0^{\ne}$ объясняется десольватацией вследствие дисперсии заряда при образовании неклассической структуры иона, возможно [35], что при перегруппировке (36) заряд делокализуется сильнее. Однако это объяснение вряд ли приемлемо, так как реакции проводились в слишком разных по природе растворителях.

Применение для реакции (36) фторсульфоновой кислоты — сильнополярного растворителя — предполагает, что сольватационный вклад в $\Delta V_0^{\ne}$ должен быть незначителен. Поэтому, с нашей точки зрения, представляется более логичным другое объяснение существенного положительного значения $\Delta V_0^{\ne}$. При образовании переходного состояния (36) происходит делокализация заряда и, следовательно, локальное возмущение электрического поля среды, требующее определенной переориентации находящихся вблизи диполей. Эта переориентация затрудняется с увеличением вязкости среды, т. е. с увеличением давления.

В заключение этого раздела отметим, что экспериментальный ответ на вопрос, при каких давлениях (вязкостях) обычные химические реакции переходят из кинетической области в диффузионную, дан еще в 1958 г. [36]. В 1983 г. появилась еще одна пубикация по этому вопросу [37].

В работе [36] показано, что для перевода реакции

$$RO^- + C_2H_5Br \longrightarrow ROC_2H_5 + Br^- \qquad (37)$$

из кинетической области в диффузионную необходимо повысить давление до 3000 МПа и осуществлять ее в средах, вязкость которых при этом возрастает более чем на 10 порядков. Этому условию удовлетворяет, например, изопропанол, в нем скорость реакции при 3000 МПа проходит через максимум. В то же вре-

мя в метаноле, вязкость которого изменяется с повышением давления менее интенсивно, скорость реакции (37) непрерывно возрастает вплоть до 4000 МПа.

5.4. ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Эффективность химического синтеза в жидкой фазе при высоких давлениях определяется, в первую очередь, абсолютными значениями отрицательных ΔV_0 и $\Delta V_0^{\neq}$, а также константами равновесия или скорости реакций при атмосферном давлении. В табл. 5.4 приведены рассчитанные по формуле (4) изменения констант равновесия (скорости) при давлениях до 4000 МПа при различных ΔV_0 ($\Delta V_0^{\neq}$), встречающихся в химических процессах.

Многие химические реакции имеют объемные эффекты от —20 до —40 см³/моль, и их осуществление при высоком давлении стало обычной практикой в лаборатории [38]. Проиллюстрируем возможности синтеза несколькими примерами.

Реакция Дильса — Альдера иногда имеет равновесный характер, причем при обычном давлении равновесие сильно смещено в сторону исходных соединений. Так, нафталин даже с большим избытком малеинового ангидрида при равновесии (373 К) образует менее 1% аддукта:

(38)

Под давлением 950 МПа аддукт получен с выходом 78% [39], что соответствует увеличению константы равновесия более чем на 2 порядка. Если учесть, что в среднем для реакций Дильса — Альдера $\Delta V_0 \approx \Delta V_0^{\neq} = -33$ см³/моль, полученное смещение равновесия находится в согласии с данными табл. 5.4. Фактически указанный процесс можно осуществить только с использованием высокого давления, поскольку, хотя снижение температуры и смещает равновесие вправо, оно устанавливается слишком медленно.

Интересен как с исторической, так и с практической точек зрения синтез кантаридина, осуществленный недавно при высоких давлениях [40]. Кантаридин — действующее начало яда шпанских мушек и некоторых других видов насекомых

Таблица 5.4. Отношение константы равновесия (скорости) при давлении P к константе равновесия (скорости) при атмосферном давлении (300 К)

P, МПа	K_p/K_0 при $\lvert\Delta V_0\rvert$*				
	10	20	30	40	50
200	1,83	3,34	6,1	11.2	20,4
400	2,89	8,34	24,1	69,6	201
600	4,27	18,2	77,8	332	$14{,}2\cdot10^2$
800	6,03	36,4	220	$13{,}3\cdot10^2$	$80{,}0\cdot10^2$
1000	8,24	68,1	562	$46{,}3\cdot10^2$	$382\cdot10^2$
1200	11,0	121	$13{,}3\cdot10^2$	$14{,}6\cdot10^3$	$160\cdot10^3$
1400	14,3	204	$29{,}2\cdot10^2$	$41{,}8\cdot10^3$	$598\cdot10^3$
1600	18,3	334	$61{,}1\cdot10^2$	$112\cdot10^3$	$204\cdot10^4$
1800	23,3	545	$127\cdot10^2$	$297\cdot10^3$	$694\cdot10^4$
2000	28,4	807	$229\cdot10^2$	$651\cdot10^3$	$185\cdot10^5$
3000	74,8	$56\cdot10^2$	$418\cdot10^3$	$313\cdot10^5$	$234\cdot10^7$
4000	132	$175\cdot10^2$	$231\cdot10^4$	$306\cdot10^6$	$404\cdot10^8$

* ΔV_0 в см³/моль; если $\Delta V_0<0$, наблюдается увеличение K_p/K_0, если $\Delta V_0>0$ — уменьшение K_p/K_0 в соответствующее число раз.

применяется в медицине при лечении незлокачественных опухолей. Сравнительная простота структуры этого биологически активного соединения стимулировала химиков-органиков еще в 20-х годах пытаться осуществить его синтез. Очевидный и прямой путь представляла реакция Дильса — Альдера между фураном и диметилмалеиновым ангидридом с последующим гидрированием аддукта:

(39)

Однако этот путь не привел к успеху. В конце концов полный синтез кантаридина при атмосферном давлении удалось осуществить, но он оказался столь сложным и многостадийным, что до сих пор кантаридин получают экстракцией высушенных и растертых в порошок насекомых.

Следует отметить, что реакцию (39) не удалось реализовать даже при использовании давлений до 2 ГПа [40], и это подчеркивает важность значения константы скорости (или равновесия) реакции. Если ее значение при $P=0{,}1$ МПа слишком мало, применение высокого давления не может привести к успеху. Даубен с сотр. [40] решили увеличить реакционную способность двойной связи в диметилмалеиновом ангидриде заменой метильных групп группировкой $-CH_2-S-CH_2-$. Реакция

(40) проведена при комнатной температуре и различных давлениях, причем при 1,5 ГПа выход аддукта за 6 ч достигает $\sim$100%, и в нем содержится 85% нужного изомера:

(40)

Далее аддукт был прогидрирован известным каталитическим методом, и в результате получен кантаридин. Циклоаддукт реакции (40) может быть получен только при высоких давлениях, поскольку повышение температуры при обычном давлении приводит к смолообразованию.

По мнению авторов работы [40], предложенный ими способ синтеза кантаридина можно использовать в промышленных масштабах, т. е. продукт можно производить в необходимых для практического использования количествах, поскольку установки высокого давления (до 1,5 ГПа) с реакционным объемом около 70 мл вполне доступны. Кроме того, синтез можно проводить и при давлении 600 МПа, что позволяет увеличить объем реактора до нескольких, а то и до десятков литров.

Следует сказать, что перспективы использования высоких давлений (сотни МПа) в промышленном химическом синтезе связываются в первую очередь с тонким органическим синтезом, продукция, выпускаемая при этом, имеет высокую стоимость и сравнительно небольшой объем. Исходные и конечные вещества в синтезе обычно неустойчивы к нагреванию, нередко даже к катализаторам, применяемым для интенсификации процессов. Поэтому значение высоких давлений, позволяющих существенно ускорить процесс или сместить равновесие в нужную сторону, несомненно, велико. Оно велико не только вследствие невозможности провести некоторые процессы в обычных условиях, но и из-за того, что повышение давления в подавляющем большинстве случаев позволяет существенно увеличить выход конечного продукта вплоть до количественного, а это важно не только с экономической, но и с экологической точки зрения. Наконец, реакторы высокого давления без переоборудования можно использовать для проведения самых различных процессов, а следовательно, возможна организация производства многоцелевого назначения.

Синтез в жидкой фазе при высоких давлениях включает и реакцию полимеризации, влияние давления на которую изучено достаточно подробно, правда, это относится главным образом к радикальной полимеризации. Суммарный объемный эффект активации радикальной полимеризации можно принять равным $-20 \div -30$ см³/моль, так что она существенно ускоряется с повышением давления. Проведение ряда процессов радикальной полимеризации в обычных условиях невозможно по термодинамическим причинам, которые удобно пояснить через понятие предельной температуры полимеризации ($T_{пр}$) [41]. Это — температура, при которой полимеризационная система находится в состоянии термодинамического равновесия, т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T_{пр}\Delta S = 0; \qquad T_{пр} = \Delta H/\Delta S \qquad (41)$$

где ΔG, ΔH и ΔS — изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии полимеризации чистого мономера.

Полимеризация возможна только при температурах меньше $T_{пр}$. Зависимость $T_{пр}$ от давления дается уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{dT_{пр}}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta H} T_{пр} \qquad (42)$$

Поскольку ΔV полимеризации отрицательно, а ΔH при экзотермических реакциях (большинство реакций полимеризации) также отрицательная величина, с повышением давления $T_{пр}$ возрастает. Экспериментальные результаты показывают, что $T_{пр}$ возрастает примерно на 17 град на каждые 0,1 ГПа. Следовательно, при 1 ГПа имеет место увеличение $T_{пр}$ на 170 град. Если, например, при $P=0{,}1$ ГПа температура $T_{пр}$ составляет 173 К, то полимеризацию необходимо проводить при весьма низких температурах, когда трудно (или невозможно) подобрать инициатор полимеризации, да и сам процесс может протекать крайне медленно. При 1 ГПа и выше величина $T_{пр}$ находится в пределах положительных (по Цельсию) температур, обычных для радикальной полимеризации. Все это, по-видимому, целиком относится к полимеризации полихлорированных бутадиенов, которая могла быть осуществлена лишь при высоких давлениях [42, 43].

Полимеры четырех-, шести- и семичленных лактонов известны давно, но пятичленный γ-бутиролактон удалось полимеризовать только при давлениях 1,4—2,0 ГПа. Изучение термодинамических параметров процесса показало, что полимеризация γ-бутиролактона в обычных условиях термодинамически запрещена [44].

Все сказанное выше относится к синтезу органических веществ и возможностям его прогнозирования на основании объемных эффектов реакции и активации. Такого рода исследований в неорганической химии мало, но среди них есть интересные и перспективные примеры синтеза [45]. Одной из основных особенностей неорганического синтеза является возможность применения сравнительно высоких температур, что в некоторых случаях позволяет снизить давление.

* *
*

В заключение остановимся на некоторых «нетрадиционных» для жидкофазных реакций явлениях. Они наблюдались при

изучении радикальной полимеризации. Как уже отмечалось, зависимость логарифма константы скорости (или логарифма скорости) реакций в растворе от давления носит обычно плавный характер. В 1966 г. опубликованы результаты о полимеризации акрилонитрила в массе при различных давлениях [46]. Оказалось, что зависимость скорости полимеризации от давления в интервале 0,1—600 МПа проходит через минимум и характер зависимости изменяется при добавлении даже небольших количеств соединения — передатчика цепи. Результаты объяснены спецификой гетерогенной полимеризации, в ходе которой образующийся полимер выделяется в твердую фазу. Одновременно высказано предположение, что при определенных давлениях в жидком мономере существуют отдельные упорядоченные области, благоприятствующие быстрому протеканию полимеризации.

Позднее японские исследователи обнаружили «разрывы» на соответствующей зависимости для реакции гомогенной полимеризации стирола, метилметакрилата и др. [47], которые они объяснили образованием кластеров или микросистем с упорядоченным состоянием молекул мономера в общей системе неупорядоченных молекул.

При исследовании неполимеризующегося в обычных условиях 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 обнаружено, что скачок скорости полимеризации происходит вблизи давления кристаллизации мономера, причем увеличение скорости в этой области сопровождается и резким увеличением доли полимера с большей молекулярной массой [43].

Таким образом, использование высоких давлений дает возможность изучать структурирование жидких систем и его влияние на равновесие и скорость химических превращений.

Приблизиться к области кристаллизации можно и путем понижения температуры, однако при низких температурах многие реакции не протекают. Например, 1,1,2,3-тетрахлорбутадиен-1,3 при атмосферном давлении замерзает при 156 К, а при 1,2 ГПа — при 323 К. Увеличение температуры замерзания при 1 ГПа примерно на 150 град типично для органических веществ.

5.5. ЛИТЕРАТУРА

1. **Гоникберг М. Г.** Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Химия, 1966. 427 с.
2. **Weale K.** Chemical reactions at high pressures. London, E. and F. N. Spon, 1967. 349 p.
3. **Asano T., Le Noble W.** — Chem. Rev., 1978, v. 78, p. 407—489.
4. **Isaacs N.** Liquid phase high pressure chemistry. Chichester etc., Willey — Intersci. Publ., 1981. 414 p.
5. **El'yanov B. S., Vasylvitskay E. M.** — Rev. Phys. Chem. Japan, 1980, v. 50, p. 169—184.
6. **Grieger R., Eckert C.** — Am. Inst. Chem. Eng. J., 1970, v. 16, N 5, p. 766—770.
7. **Linton M.** — In: Proceedings of the 4th Int. Conf. on High Pressure, Kyoto, 1974. Phys. Chem. Soc. Japan Publ., 1975, p. 671—676.
8. **Жулин В. М., Сташина Г. А., Розанцев Э. Г.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, № 7, с. 1511—1517.
9. **Zhulin V. M.** — Rev. Phys. Chem. Japan, 1980, v. 50, p. 217—229.
10. **Marriott P., Griller D.** — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1521—1525.
11. **Stewart C.** — Ibid., 1972, v. 94, p. 635—637.
12. **Le Noble W.** — Rev. Phys. Chem. Japan, 1980, v. 50, p. 207—216.
13. **Eckert C.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1972, v. 23, p. 239—264.
14. **Jenner G., Papadopoulos M., Rimmelin J.** — J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 748—749.
15. **Rimmelin J., Jenner G., Rimmelin P.** — Bull. Soc. Chim. France, 1978, N 9—10, II, p. 461—464.
16. **Isaacs N.** — Ann. Rep. Progr. Chem., Sect. B, Org. Chem., 1981, v. 78, p. 29—38.
17. **Jenner G., Rimmelin J.** — Tetrahedron Lett., 1980, v. 21, p. 3039—3042.
18. **Rimmelin J., Jenner G.** — Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 3081—3085.
19. **Jenner G., Papadopoulos M.** — J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 4201—4204.
20. **Эльянов Б. С., Мурина И. П., Клабуновский Е. И. и др.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, № 8, с. 1863—1865.
21. **Жулин В. М., Рубинштейн Б. И.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, № 10, с. 2201—2204.
22. **Basilevsky M. V., Weinberg N. N., Zhulin V. M.** — Intern. J. Chem. Kinetics, 1979, v. 17, N 8, p. 853—865.
23. **Hamann S.** — Rev. Phys. Chem. Japan, 1980, v. 50, p. 147—168.
24. **Le Noble W., Yates B., Scaplehorn A.** — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3751—3755.
25. **Le Noble W., Guggisberg H. e. a.** — Ibid., 1976, v. 98, p. 920—924.
26. **Isaacs N., Javaid K., Rannala E.** — J. Chem., Soc., Perkin Trans. II, 1978, N 8, p. 709—711.
27. **Bondi A.** — J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 591—607.
28. **North A., Reed G.** — Trans. Farad. Soc., 1961, v. 57, N 5, p. 859—870.
29. **Нонхибел Д., Уолтон Д.** Химия свободных радикалов. М., Мир, 1977. 606 с.
30. **Griller D. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6068—6070.
31. **Greene F., Berwick M., Stowell J.** — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 867—874.
32. **Rauchschwalbe R. e. a.** — J. Chem. Res. (S), 1978, p. 448—449; (M), 1978, p. 5325—5343.
33. **Jonas J.** — Rev. Phys. Chem. Japan, 1980, v. 50, p. 19—35.
34. **Völkel G., Hauer J., Lüdemann H.-D.** — Angew. Chem., Intern. Ed., 1980, v. 19, N 11, p. 945, 946.
35. **Le Noble W., Bitterman S. e. a.** — J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3263—3265.
36. **Hamann S.** — Trans. Farad. Soc., 1958, v. 54, p. 507—511.
37. **Saluya P., Whalley E.** — J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, N 10, p. 552—553.
38. **Жулин В. М., Волчек С. И.** — Химия гетероцикл. соедин., 1979, № 11, с. 1443—1455.
39. **Jones W., Mangold D., Plieninger H.** — Tetrahedron, 1962, v. 18, N 3, p. 267—272.
40. **Dauben W., Kessel C., Takemura K.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6893—6894.
41. **Айвин К.** — В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М., Мир, 1977, с. 574—629.
42. **Жулин В. М., Байкова Р. И., Прокопчук Н. Р. и др.** — Изв. АН БССР, 1979, № 6, с. 57—60.
43. **Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В. и др.** — Высокомол. соед., 1982, т. 24 (А), № 12, с. 2621—2627.
44. **Евстропов А. А., Лебедев Б. В. и др.** — Высокомол. соед., 1980, т. 22 (А), № 11, с. 2450—2456.
45. **Hagen A.** — J. Chem. Educ., 1978, v. 55, N 10, p. 620—625.
46. **Жулин В. М., Гоникберг М. Г., Байкова Р. И.** — ДАН СССР, 1966, т. 170, № 6, с. 1360—1363.
47. **Sasuga T., Kawanishi S., Takenisa M.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, N 25, p. 3290—3292.

HIGH PRESSURE EFFECT ON THE LIQUID PHASE REACTIONS

V. M. Zhulin

Summary

Measurements of equilibrium constants and rates of the liquid phase reactions at different pressures allow to determine the reaction (ΔV_0) and activation ($\Delta V_0^{\neq}$) volume effects. The latter is obtainable only from the experiments utilizing pressure as a variable parameter and is not less valuable than, for example, the activation energy. The known data and regularities, relating $\Delta V_0^{\neq}$ to reaction type and mechanism, are considered. It is shown that at present there are guite many results of this kind to draw the conclusions on the mechanisms and kinetics of processes and to predict the prospects of chemical synthesis at high pressures. As the pressure increases, the physical properties of liquids change: dielectric constant, viscosity, melting temperature increase. This offers some new approaches to the reaction mechanism studies. Thus, the pressure variation is actually the only way to change the viscosity of a liquid system within a broad range without changing its chemical composition. Many investigations show that the synthesis at pressures up to 1500 MPa presents a number of distinct advantages giving ground for prediction of its use on a large scale, especially relating to the fine organic synthesis production.

УДК 541.141.15

6. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

С. Я. Пшежецкий, Л. И. Трахтенберг

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Изучение физико-химических процессов, происходящих при воздействии высокоэнергетических излучений на вещества в твердой фазе, очень важно в практическом и теоретическом отношениях, поскольку помогает решать задачи радиационно-химической технологии и радиационной стойкости различных веществ и материалов.

Радиационно-химическая технология включает радиационное модифицирование твердых веществ и материалов, в особенности полимеров, в результате которого производятся полимеры с улучшенными эксплуатационными свойствами, значительно повышаются их механическая, термическая и химическая стойкость, а также радиационное легирование полупроводников, радиационное отверждение покрытий, получение структурированных материалов. Интерес к радиационной стойкости веществ обусловлен использованием различных материалов в условиях действия излучения (атомная энергетика и космическая техника). Актуальны и вопросы действия радиации на биологические объекты.

Решение указанных задач тесно связано с развитием теории радиационно-химических процессов в твердой фазе. Эта область радиационной химии пока разработана недостаточно ввиду специфических трудностей исследования таких процессов (требуются особые экспериментальные методы) и трудностей их описания.

Сложность экспериментальных исследований обусловлена тем, что радиационно-химический процесс состоит из ряда последовательных физических и химических стадий (первичные процессы взаимодействия излучения с веществом, моно- и бимолекулярные реакции, а также процессы релаксации и переноса в твердом теле), каждая из которых влияет на его протекание в целом. Скорости протекания различных стадий отличаются на много порядков, и, следовательно, разные стадии не могут быть изучены в одном эксперименте. Использование литературных данных не всегда возможно из-за того, что исследования проводили в несопоставимых условиях (вместе с тем часто оказывается полезным сравнение данных, полученных при радиационном воздействии, с результатами фотохимических исследований). Кроме того, при облучении в веществе образуется большое число ко-

роткоживущих химически активных частиц и возбуждений, регистрация которых затруднительна, но необходима для построения полной картины радиационно-химического процесса.

Экспериментальные методы, с помощью которых можно получить исчерпывающую информацию о процессах, протекающих при радиолизе твердых тел, должны отличаться от традиционных методов, применяемых в химической кинетике. То же самое относится и к теоретическим методам.

Вследствие перечисленных причин некоторые радиационно-химические процессы в твердом теле изучены и получили объяснение лишь в последние годы. Ряд явлений до сих пор не имеет объяснения. Прежде всего это относится к истолкованию закономерностей кинетики накопления радикалов под действием излучения. Не выяснен механизм сильного влияния небольших количеств примесей на радиационный выход свободных радикалов и конечных продуктов. А между тем знание этих механизмов необходимо для целенаправленного подбора стабилизаторов, повышающих радиационную стойкость материалов и биологических систем.

Не вполне ясны закономерности кинетики твердофазных радиационных реакций. Недостаточно исследовано влияние дефектов на процессы образования радикалов под действием излучения и на скорость низкотемпературных радиационно-химических процессов.

Описание радиационно-химических процессов в твердой фазе должно основываться на достижениях физики твердого тела. Есть физико-химические процессы, для которых учет свойств твердого тела дает лишь поправку к основному механизму. В ряде же случаев свойства твердого тела играют определяющую роль, и это необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных. К таким процессам относятся перенос энергии, заряда и нейтральных частиц, лежащие в основе радиационной химии твердого тела. Учет свойств твердого тела необходим и для объяснения роста скорости низкотемпературных радиационно-химических реакций в области фазовых переходов и при деформациях.

Недавно была развита теория туннельных радиационно-химических реакций, позволяющая объяснить как низкотемпературный квантовый предел скорости реакции, так и изменение константы скорости при повышении температуры. Согласие теории с экспериментальными данными было получено только благодаря последовательному учету динамических свойств твердого тела.

Одним из возможных путей детального изучения радиационно-химических превращений является проведение исследований при низких и сверхнизких температурах, так как при этом в твердой фазе удается стабилизировать промежуточные продукты радиолиза (электроны, ионы, радикалы), которые в обычных условиях нестабильны. При этом появляется возможность воздействовать на промежуточные продукты различными факторами (например, светом) и направить процесс радиолиза по другому каналу. Интервалы температур, в которых вступают в химические реакции промежуточные продукты радиолиза, отличаются для разных частиц, что открывает возможности для селективного проведения радиационно-химических реакций. Полученные данные могут быть использованы для выяснения механизма реакций и при обычных температурах.

В данном обзоре предпринята попытка сравнить экспериментальные данные по радиолизу веществ в твердой фазе и рассмотреть их с единых позиций — на основе физики твердого тела. Там, где это возможно, влияние среды прослеживалось, начиная с первичных процессов взаимодействия излучения с веществом и до получения конечных продуктов. Рассмотрены основные химически активные элементарные возбуждения, возникающие при действии радиации на твердые тела, и обсуждены механизмы инициируемых ими химических реакций. Изложены результаты последних исследований фоторадиационных процессов — процессов, происходящих при совместном облучении веществ высокоэнергетическим излучением и светом. На конкретных примерах разобраны механизмы фоторадиационного эффекта, химических превращений, происходящих вследствие поглощения света различными промежуточными продуктами радиолиза. Показано, что с помощью фоторадиационных процессов можно моделировать реакции, протекающие в условиях обычного радиолиза, в частности превращения радикалов в процессе облучения твердых веществ высокоэнергетическим излучением. Рассмотрены результаты исследований радиационно-химических процессов при низких и сверхнизких температурах. Проанализированы результаты теоретических исследований закономерностей твердофазных химических реакций с туннельным переносом тяжелых частиц. Приведены экспериментальные данные, доказывающие туннельный механизм реакций.

СОДЕРЖАНИЕ

6.1. ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВОМ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Как известно, процессы, происходящие при действии излучения на вещество, зависят как от вида излучения, так и от свойств вещества. Поведение твердой фазы при воздействии излучения имеет ряд существенных особенностей по сравнению с поведением газов и жидкостей. Различны процессы поглощения излучения, перенос энергии и заряда, а также химические последствия облучения, которые во многом определяют радиационную стойкость твердых веществ и материалов.

Некоторые особенности радиационно-химических процессов в твердой фазе обусловлены жесткостью матрицы; в этом отношении аморфные тела ведут себя аналогично кристаллическим. Наряду с этим ряд эффектов определяется регулярностью структуры кристаллической решетки; здесь уже поведение кристаллических твердых веществ при облучении существенно отличается от поведения аморфных, которые по многим свойствам близки к жидкостям.

Физические и химические свойства твердых веществ зависят от существования так называемых «биографических» дефектов кристаллической решетки, возникновение которых связано с условиями образования твердой фазы. Эти дефекты влияют на процесс образования и распространения активных частиц при облучении твердых тел, т. е. в итоге на радиационную стойкость веществ. Возникающие при облучении радиационные дефекты в свою очередь значительно влияют на термическую стойкость веществ. В связи с этим можно говорить о радиационно-термической стойкости твердых веществ. Последняя имеет существенное значение при эксплуатации материалов в условиях действия излучения при повышенных температурах.

Химические превращения при радиолизе являются следствием физических процессов, происходящих при поглощении излучения веществом. Остановимся вкратце на этой стороне проблемы.

Закономерности первичных процессов, происходящих при действии излучения на твердые тела, таких, как комптоновское рассеяние, фотоэффект, образование электрон-позитронных пар, возбуждение и ионизация быстрыми электронами и ионами (неупругие столкновения), мало отличаются от закономерностей аналогичных процессов в газах и жидкостях. Различия в потенциалах ионизации веществ в твердой фазе и в жидкостях и газах при действии высокоэнергетического излучения несущественны. При поглощении энергии большую роль играют внутренние электроны, энергия связи которых практически не зависит от агрегатного состояния вещества.

Существенные отличия в поведении веществ в различных агрегатных состояниях возникают лишь при упругих столкновениях с ними тяжелых бомбардирующих частиц (протоны, нейтроны, α-частицы, тяжелые ионы). При упругих столкновениях этих частиц с частицами, составляющими кристаллическую решетку, молекулам (атомам, ядрам) решетки может передаваться значительная энергия. Если переданная энергия превышает пороговое значение для облучаемого вещества, то частица может покинуть свое место и переместиться в междоузлие, что приводит к образованию в кристаллической решетке дефектов. Естественно, что в газах и жидкостях смещения атомов и молекул не приводят к качественным изменениям.

Если выбитая частица обладает достаточной энергией, она может сместить следующую частицу и т. д. В результате этого вдоль треков быстрых бомбардирующих частиц в кристаллической решетке образуются каскады вакансий и смещенных частиц.

Если при соударениях передается такое количество энергии, что длина свободного пробега выбитой частицы значительно превышает постоянную кристаллической решетки, то структура твердого тела не оказывает влияния на развитие каскада смещений, т. е. процесс происходит так же, как в аморфных телах. При уменьшении передаваемой энергии начинает сказываться строение кристаллической решетки, энергия воспринимается всей решеткой в целом, и смещения преимущественно происходят в направлении наиболее плотной упаковки [1].

Особенно сильно регулярность структуры твердого тела проявляется при движении бомбардирующей частицы вдоль рядов и плоскостей кристаллической решетки. Частица как бы попадает в канал, двигаясь по которому испытывает соударения, оказывающие только направляющее действие. При этом резко снижаются энергетические потери и увеличивается глубина проникновения. Это явление получило название «эффект каналирования» [2].

Энергия, передаваемая при упругих столкновениях, обычно мала в сравнении с энергией, идущей на ионизацию и возбуждение. Поэтому в радиационно-химических превращениях главную роль играют ионы и возбужденные молекулы, а упругие столкновения в большинстве случаев несущественны.

Упругие столкновения следует принимать во внимание при рассмотрении радиационно-химических процессов в твердых телах, облученных тяжелыми ионами, когда значительная энергия выделяется в небольшом объеме; это приводит к локаль-

ным оплавлениям и вызывает активированные температурой химические превращения вещества. Они играют определенную роль и при облучении веществ нейтронами, при котором наиболее вероятными первичными процессами являются упругие столкновения нейтронов с ядрами, приводящие к появлению высокоэнергетических ионов, которые и производят последующую ионизацию и возбуждение. Упругие столкновения существенны и при ядерных превращениях, вызванных действием различных видов излучения. Осколки деления, образовавшиеся в ядерных реакциях, способны произвести значительные разрушения в веществе и вызвать ряд химических превращений.

Мы не будем касаться изменений структуры, механических и физических свойств твердых тел, происходящих при воздействии на них радиации; их изучает радиационная физика. Эти вопросы будут затронуты лишь в той мере, в какой это необходимо при рассмотрении радиационно-химических превращений в твердых телах.

Для радиационной химии в большинстве случаев основную роль играют вторичные электроны, образовавшиеся под действием частиц высокой энергии. При облучении веществ γ-излучением и быстрыми электронами важны также первичные акты ионизации и возбуждения (число актов ионизации и возбуждений, производимых в первичных процессах и вторичными электронами, сравнимы [3, 4]). В меньшей степени на химические превращения оказывают влияние тормозное и черенковское излучения, возникающие при прохождении быстрых частиц через вещество.

Значительная часть вторичных электронов имеет энергию, превышающую потенциал ионизации облучаемых веществ (энергетические состояния электронов в твердых телах представляют собой чередующиеся зоны разрешенных и запрещенных энергий). Процессу ионизации изолированных атомов и молекул в твердом теле отвечает возбуждение электронов в высшие зоны (зоны проводимости), дно первой зоны проводимости обычно лежит ниже (иногда намного) потенциала ионизации индивидуальных частиц.

Появление электрона в зоне проводимости сопровождается высвобождением состояния в валентной зоне, что соответствует образованию положительно заряженной дырки. Электроны в зоне проводимости и дырки могут мигрировать по веществу; таким образом, в твердых телах (в том числе в диэлектриках) появляется наведенная излучением проводимость.

Электрон и дырка вследствие кулоновского притяжения могут образовать связанное состояние. Если расстояние между электроном и дыркой в связанном состоянии значительно превышает постоянную кристаллической решетки, то образуется новая квазичастица, получившая название экситона большого радиуса или экситона Ванье — Мотта (энергетические зоны экситонов большого радиуса лежат ниже дна зоны проводимости). Связанные электрон и дырка могут быть локализованы на одной молекуле; этой ситуации отвечает экситон Френкеля. Его также называют молекулярным экситоном.

Экситоны Ванве — Мотта обычно образуются при облучении кристаллов с большой диэлектрической проницаемостью. В молекулярных кристаллах возбуждаются экситоны Френкеля, обусловливающие важные для радиационной химии процессы переноса энергии [5].

Возбужденные в зону проводимости электроны могут передавать свою энергию другим электронам. Если их энергия для этого недостаточна, то они возбуждают колебания кристаллической решетки, которые обычно описывают с помощью еще одного типа квазичастиц — фононов. При взаимодействии с фононами электроны термолизуются, т. е. приходят в тепловое равновесие с решеткой.

В ионных кристаллах вследствие поляризации среды медленными электронами в месте нахождения электрона возникает потенциальная яма. Электрон локализуется в потенциальной яме, и образуется самосогласованное состояние электрона и его поля поляризации. Такие состояния электронов проводимости названы поляронами [6, 7].

Электроны проводимости, дырки, поляроны и экситоны являются основными химически активными квазичастицами, возникающими при действии высокоэнергетического излучения в твердых телах.

Термолизованные электроны могут захватываться «биографическими» и радиационными дефектами кристаллической решетки (ловушками электронов). В аморфных телах ловушкой электрона может служить межмолекулярная полость или молекула, имеющая положительное сродство к электрону. В молекулярных кристаллах электроны захватываются и биографическими нарушениями кристаллической структуры, и промежуточными продуктами радиолиза, имеющими положительное сродство к электрону (например, радикалами). Исследования облученных полимеров показали, что удаление примесей в десятки раз уменьшает количество стабилизированных электронов [8].

В ионных кристаллах основными ловушками электронов являются анионные вакансии, которые, захватив электрон, образуют центры окраски (F-центры). Катионные вакансии могут захватывать дырки, образуя при этом V-центры.

Вакантные узлы возникают в кристалле не только при упругих столкновениях с тяжелыми частицами, но и при действии γ-излучения и быстрых электронов [9]. Существует несколько механизмов их возникновения. Один из них (механизм Варли [10]) заключается в многократной ионизации отрицательного иона, в результате образовавшийся положительный ион выталкивается из нормального положения кулоновскими силами, действующими со стороны ближайших положительных

ионов. При этом один из электронов может быть захвачен соседним положительным ионом. В ионных кристаллах ионизация молекулярных ионов является одним из основных процессов образования радикалов [11].

Другой возможный механизм образования вакансий заключается во взаимодействии термолизованного электрона с кристаллической решеткой, вследствие чего решетка деформируется полем электрона. Если происходящие при этом смещения ионов не слишком велики, то образуется полярон. В случае же больших смещений может оказаться термодинамически выгодным, чтобы ион покинул свое место в узле решетки, которое впоследствии будет занято электроном с образованием *F*-центра [12]. Возможно также возникновение вакансий за счет энергии экситона [13].

Рассмотрим структуру областей, в которых происходит выделение энергии вторичными электронами. Размеры этих областей определяются эффективностью торможения электронов средой. Квазичастицы, образовавшиеся в веществе, могут мигрировать из области, в которой произошли потери энергии вторичными электронами, однако процесс миграции элементарных возбуждений конкурирует с вызываемыми ими необратимыми химическими превращениями. Образуются промежуточные продукты радиолиза, диффузия которых в твердой фазе, особенно при низких температурах, затруднена. Так как за время, необходимое для химического превращения, элементарные возбуждения не успевают далеко уйти от места образования, локальная концентрация промежуточных продуктов радиолиза (радикалы, стабилизированные электроны, ионы) в значительной степени определяется начальной локальной концентрацией возбужденных вторичными электронами химически активных квазичастиц.

Концентрация элементарных возбуждений, способных произвести химическое действие, зависит от средней длины пробега вторичного электрона между двумя результативными столкновениями. Локальная концентрация оказывается при этом значительно выше средней для всего облучаемого образца [14]. Исследования пространственного распределения химически активных элементарных возбуждений и промежуточных продуктов радиолиза, проведенные различными экспериментальными и расчетными методами [14—18], позволили описать структуру областей выделения энергии при облучении веществ в твердой фазе.

Картина пространственного распределения химически активных элементарных возбуждений существенно зависит от линейной передачи энергии (ЛПЭ) излучения. Для излучения с низкой ЛПЭ вдоль трека первичной частицы расположены перекрывающиеся области выделения энергии, образованные вторичными электронами с различными начальными энергиями ε_e: шпуры ($\varepsilon_e \leqslant 100$ эВ), блобы (100 эВ $< \varepsilon_e \leqslant 500$ эВ), короткие треки (500 эВ $< \varepsilon_e \leqslant 5000$ эВ). Эти цифры относятся к неполярным жидкостям [14], однако они характерны и для аморфных веществ и кристаллов углеводородов.

При облучении веществ тяжелыми заряженными частицами, когда ЛПЭ велика, различные области выделения энергии перекрываются, и можно говорить только о главном треке первичной частицы, от которого могут ответвляться треки δ-электронов (вторичные электроны со значительной энергией, способные образовывать собственный трек). Пространственное распределение химически активных элементарных возбуждений и промежуточных продуктов радиолиза оказывает существенное влияние на протекание радиационно-химических процессов в твердой фазе.

6.2. МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Элементарные возбуждения, возникающие при действии излучения, приводят к различным химическим превращениям вещества. В молекулярных кристаллах, полимерах, органических и многих неорганических аморфных веществах вследствие относительно слабого межмолекулярного взаимодействия молекулы сохраняют свою индивидуальность. Это, однако, не означает, что можно говорить о ионизации и возбуждении изолированных молекул, так как в твердой фазе существенную роль играют процессы переноса, которые определяются свойствами молекулярной решетки.

В кристаллах перенос энергии и заряда осуществляется посредством экситонов, дырок и электронов. В аморфной фазе в отличие от кристалла перенос энергии происходит при передаче электронного возбуждения от молекулы к молекуле, и распространение возбуждения носит диффузионный (некогерентный) характер. То же самое относится и к переносу заряда, который в аморфных телах также происходит диффузионно. В кристаллической фазе эти процессы могут протекать когерентно.

Элементарные возбуждения могут захватываться акцепторами энергии и заряда. В зависимости от природы акцептора процессы захвата оказывают как стимулирующее, так и тормозящее (стабилизирующее) действие на развитие радиационно-химического процесса. В первом случае акцептор, химически менее устойчивый, чем молекулы основного вещества, получив энергию, становится химически активным, вступает в реакции с молекулами, тем самым ускоряя процесс разложения вещества. Во втором случае акцептор либо способствует диссипации энергии, либо претерпевает мономолекулярное превращение, в результате которого получаются стабильные продукты.

Таким образом, перенос энергии и заряда влияет на локальную концентрацию химически активных частиц, процесс

диссипации энергии возбуждения и, следовательно, радиационно-химическую стойкость веществ. Если химические превращения успевают произойти до переноса возбуждения к акцептору, то химические процессы в твердой фазе можно рассматривать как реакции отдельных молекул, взаимодействующих со средой.

Ниже рассмотрены элементарные химические реакции, в которых принимают участие образовавшиеся в процессе облучения ионы в основном и возбужденном состоянии, возбужденные молекулы и термолизованные электроны.

6.2.1. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

Молекулярные катионы, образовавшиеся при облучении, могут вступать в ионно-молекулярные реакции с соседними молекулами. Эти реакции приводят к образованию радикалов, которые стабилизируют в твердой фазе при низких температурах и регистрируют методом ЭПР [19, 20]. Как известно, значительная часть катионов образуется в колебательно- и электронно-возбужденных состояниях. Диссоциация возбужденных ионов приводит к образованию радикалов. Выход радикалов обычно служит количественным критерием химической устойчивости веществ к действию радиации.

До последнего времени считалось, что распад возбужденных ионов в твердой фазе маловероятен, а образование радикалов определяется вкладом ионно-молекулярных реакций. Предпосылкой к этому послужили два обстоятельства — большая скорость диссипации энергии возбуждения в конденсированной фазе и большие значения сечений ионно-молекулярных реакций в газовой фазе [21]. При этом близость к нулю энергий активации ионно-молекулярных реакций в газовой фазе, казалось бы, приводит к возрастанию роли этих реакций при низких температурах.

Однако, как отмечалось в [22], использование результатов измерений в газовой фазе для анализа процессов, происходящих в твердой фазе, не вполне законно.

Во-первых, при переносе заряда в конденсированных веществах происходит реорганизация (переполяризация) среды [23, 24], на что затрачивается энергия. Во-вторых, потенциальная поверхность, которая определяет энергию активации реакций, в газах определяется только взаимодействием реагентов. Для твердых веществ потенциальная поверхность должна строиться с учетом молекулярного окружения*. Построение потенциальной поверхности для реакции ионной полимеризации с учетом молекулярного окружения проведено в [25].

* Зависимость потенциальной поверхности от взаимодействия реагентов с окружением оказывается существенной и для реакций нейтральных молекул в твердой фазе.

Таким образом, энергия активации ионно-молекулярной реакции в твердой фазе определяется не только взаимодействием иона с молекулой, которая принимает участие в реакции, но и энергией реорганизации среды и жесткостью матрицы. Следовательно, эта энергия активации необязательно будет мала.

С другой стороны, вероятность мономолекулярного распада возбужденного иона зависит от конкуренции процессов диссипации энергии и диссоциации. В обзоре [22] проведен анализ зависимости константы скорости диссоциации возбужденных молекулярных систем от энергии разрыва связи. Показано, что при энергиях связи $\leqslant 2$ эВ процесс диссоциации может успешно конкурировать с диссипацией энергии. Значения энергий связей в катион-радикалах [26] позволяют сделать вывод, что распад возбужденных ионов в некоторых случаях является существенным, а иногда и определяющим механизмом образования свободных радикалов в твердой фазе.

Имеются экспериментальные результаты, подтверждающие этот вывод. В работе [27] изучали радиолиз и фотолиз хлорида и бромида метилена в матрице аргона при 15 K; наблюдали материнские и дочерние ионы и радикалы. При возбуждении материнских ионов светом с различной длиной волны образовывались дочерние ионы и радикалы, такие же как при радиолизе. Это показывает, что процесс мономолекулярного распада возбужденных ионов достаточно эффективно идет в твердой фазе. Следует, однако, отметить, что в условиях матричной изоляции релаксация затруднена, поэтому в собственной матрице эффективность диссоциации возбужденных катионов может быть меньше.

Более определенный ответ на вопрос о роли мономолекулярного распада катионов в твердой фазе дает работа [28], где исследования механизма радиолиза бутилхлорида проводили в условиях матричной изоляции и в собственной матрице. В результате облучения в обоих случаях получаются подобные спектры поглощения, которые принадлежат материнскому и дочернему катионам. Добавление дифенила уменьшает концентрации обоих ионов в одинаковом отношении. При этом образуется катион $C_{12}H^{+}_{10}$. Это указывает на то, что материнский и дочерний ионы образуются из одного предшественника — возбужденного материнского иона. Кроме того, интенсивности пиков в спектрах продуктов радиолиза бутилхлорида и бутилбромида близки к интенсивностям их масспектров, которые, как известно, получают в отсутствие столкновений, когда единственный возможный механизм реакции — это мономолекулярный распад.

В связи с обсуждением роли мономолекулярного распада в процессе радиолиза представляет интерес работа [29], в которой показано, что в γ-облученном твердом метане выход атомного водорода равен выходу метильных радикалов.

6.2.2. РЕАКЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Оценки показывают, что выход электронно-возбужденных молекул приблизительно равен выходу ионизированных [3]. В работах [30, 31] предложен механизм диссоциации возбужденных молекул, по которому диссоциация с разрывом одной связи с заметной вероятностью протекает только в триплетных состояниях. Поэтому кратко остановимся на особенностях процессов образования триплетных состояний при действии на вещество ионизирующего излучения.

При столкновении электронов с молекулами возможны переходы с изменением мультиплетности, при которых происходит возбуждение триплетных состояний. Максимальное значение сечения таких столкновений несколько меньше, чем в случае разрешенных переходов, т. е. без изменения мультиплетности. Кроме того, столкновения эффективны лишь в очень узком интервале энергий электронов вблизи порога возбуждения.

Синглет-триплетные переходы в органических молекулах, возбужденных электронным ударом, были обнаружены в газовой фазе [32, 33]. Сопоставление данных по неупругим столкновениям электронов с органическими молекулами для газов и кристаллов [34—37] показывает, что результаты исследования возбуждения молекул электронным ударом в газовой фазе можно использовать при изучении радиолиза твердых тел.

Более эффективно при электронном ударе заселяются синглетные состояния. Максимальные значения сечений возбуждения синглетных состояний, как правило, больше, чем возбуждения триплетных состояний, и остаются заметными для быстрых электронов, что особенно существенно при радиолизе. Молекула, находящаяся в возбужденном синглетном состоянии, в результате интеркомбинационной конверсии может перейти в триплетное состояние. Наиболее вероятна интеркомбинационная конверсия с нижнего возбужденного синглетного уровня. Выход образования триплетных состояний из синглетных в зависимости от условий меняется от нуля до единицы [38].

Триплетные состояния образуются и при рекомбинации зарядов. Эффективность этого механизма в основном зависит от энергии, выделяемой при рекомбинации. Существенную роль при этом играет спиновое состояние рекомбинирующих заряженных частиц, которые для образования триплетного состояния должны иметь параллельные спины. В [39] экспериментально исследован вклад различных путей возникновения возбужденных состояний в процесс образования свободных радикалов при диссоциации молекул.

Диссоциация электронно-возбужденных молекул может происходить по нескольким механизмам. Один из них заключается в переходе электронной энергии в колебательную с дальнейшим флуктуационным перераспределением и сосредоточением этой энергии на разрываемой связи. Возможен также переход молекулы из электронно-возбужденного состояния в нижележащее электронное состояние, в область непрерывного спектра, где, минуя стадию перераспределения энергии, происходит разлет продуктов диссоциации. Третий механизм состоит в переходе молекулы из связывающего электронно-возбужденного состояния в отталкивательное, в котором молекула самопроизвольно распадается.

Первый механизм реализуется лишь для небольших молекул, так как вероятность сосредоточения энергии на одной связи экспоненциально уменьшается с увеличением числа связей. Для многоатомных молекул наиболее вероятными являются второй и третий механизмы.

Обсуждение вопроса о стойкости возбужденных молекулярных систем в зависимости от их свойств на примере реакций мономолекулярного отщепления атома водорода дано в обзоре [22]. Показано, что константа скорости диссоциации изолированной молекулы определяется положением нижнего триплетного уровня, энергией разрыва С—Н-связи и потенциалом ионизации. Изложенные закономерности можно использовать для анализа мономолекулярных процессов в облученных молекулярных кристаллах.

В [40] проведено теоретическое исследование процесса радиационного образования радикалов в твердом теле при диссоциации молекул. Отрыв атома водорода по связи С—Н рассматривается как безызлучательный электронный переход в возбужденной молекуле. Учтена связь внутримолекулярных колебаний со средой.

При диссоциации молекулы на два радикала, чтобы избежать быстрой рекомбинации, одному из них следует покинуть место своего образования. В твердой фазе радикалы, как правило, не успевают разойтись и рекомбинируют (эффект «клетки»). Успешно происходит диссоциация водородсодержащих молекул с разрывом связи R—H, так как атомы водорода легко диффундируют в твердых веществах. Это обстоятельство объясняет преимущественную роль отщепления атома водорода от молекул в твердой фазе и делает оправданным большое внимание, уделяемое этому вопросу. Диссоциация парамагнитных частиц (молекулярных ионов, радикалов) идет в твердой фазе не только с отрывом атома водорода, но и больших фрагментов, поскольку при этом не происходит увеличения числа неспаренных электронов.

Роль «клетки» возрастает при понижении температуры. При гелиевых температурах в матрицах инертных газов атомы галогенов [27] и водорода [41] стабилизируются вблизи места образования.

Канал распада молекулярной системы чрезвычайно сильно зависит от количества поглощенной энергии. Так, при фотоли-

зе фреонов в условиях матричной изоляции при 15 К в зависимости от величины поглощенного кванта наблюдали различные продукты — радикалы, материнские и дочерние ионы [42] (см. также обзор [43]).

6.2.3. ТЕРМОЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Эффективность химических превращений ионов, образовавщихся при облучении вещества, зависит от времени жизни пары электрон — катион относительно рекомбинации. В конденсированных средах возрастает роль геминальной рекомбинации (рекомбинации электрона с материнским ионом), вероятность которой определяется соотношением между радиусом Онзагера ($r_0 = e^- e^+ / \varepsilon kT$; e^- и e^+ — заряды электрона и катиона соответственно; ε — статическая диэлектрическая проницаемость среды) и расстоянием r_T, на котором электрон термолизуется, т. е. его кинетическая энергия уменьшается до тепловой. Если для рассматриваемого вещества и вида излучения $r_T > r_0$, то электрон может избежать быстрой рекомбинации с материнским ионом и принять участие в реакциях с молекулами вещества или может захватиться ловушкой (другие ионы, радикалы, дефекты решетки). Следовательно, выход разделенных ионных пар в веществе зависит от его диэлектрической проницаемости, вероятности термолизации электронов, концентрации ловушек электронов и вида излучения.

При больших локальных концентрациях катионов, когда расстояния между ними не превышают r_T, вероятность геминальной рекомбинации оказывается такого же порядка, что и вероятность рекомбинации электрона с соседними ионами. Таким образом, направление химической реакции и выход продуктов радиолиза зависят от локальной концентрации активных частиц и свойств среды.

Основные реакции с участием термолизованных электронов — это рекомбинация с катионами с образованием возбужденной молекулы, стабилизация электрона в межмолекулярных ловушках [44], захват электрона радикалами ([20], с. 106) и диссоциативный захват электрона молекулой [45]. Отметим, что процесс стабилизации термолизованных электронов может быть затруднен в случае большой подвижности дырки [46].

6.2.4. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ

Выше речь шла о химических превращениях вещества, вызванных различными физическими процессами. Следует иметь в виду, что химические изменения, происходящие в веществе, влекут за собой изменения его физических свойств (теплоемкость, теплопроводиость, прочность, диэлектрическая проницаемость и т. д.), которые в свою очередь оказывают влияние как

на процессы взаимодействия излучения с веществом, так и на последующие химические превращения.

Рассмотрим этот вопрос на примере образования радикалов. Потенциалы ионизации и возбуждения радикалов, как правило, меньше, чем у молекул [26]. Поэтому радикалы могут поглощать свет, не поглощаемый молекулами основного вещества, и в результате возможны различные фотохимические реакции [48—50]. Тем самым в результате фотохимических изменений в облучаемом веществе возникают новые возбужденные состояния, а следовательно, возможны и новые химические превращения.

Образование радикалов оказывает влияние и на фононный спектр (колебания решетки) кристалла, так как взаимодействие радикала с молекулами отличается от взаимодействия молекул друг с другом [51], а масса радикала — от массы молекулы. Может возникнуть особое колебание, в котором вместе с радикалом участвует лишь небольшое число молекул (локальное колебание) [52]. В свою очередь колебания кристаллической решетки будут оказывать существенное влияние на скорость радикальных реакций, в частности низкотемпературных (см. разд. 6.4).

Интересен пример влияния агрегатного состояния на механизм радиационно-химического процесса. Как известно, перенос протонов от катион-радикала к молекуле происходит с близкой к нулю энергией активации, поэтому такая ионно-молекулярная реакция в газах протекает именно с переносом протона:

$$\mathrm{R\dot{H}^{+}} + \mathrm{RH} \longrightarrow \mathrm{\dot{R}} + \mathrm{RH_2^{+}}$$

В твердом теле, как уже отмечалось выше, вследствие переполяризации среды и жесткости матрицы происходит увеличение потенциального барьера для реакции с переносом заряда, и может оказаться более выгодной реакция с переносом не протона, а атома водорода, причем продукты реакции остаются прежними.

6.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ НА ВЕЩЕСТВО РАДИАЦИИ И ДРУГИХ ФАКТОРОВ

Исследование процессов, происходящих при воздействии на вещество сразу нескольких факторов, представляет как практический, так и научный интерес. Например, материалы, используемые в атомной технике, подвергаются действию различных видов излучения при высоких температурах, а в условиях космоса происходит одновременное облучение веществ высокоэнергетическим излучением и светом. Полимеры с улучшенными свойствами получают облучением при высоких давлениях. Ра-

диационную стойкость вещества повышают добавлением небольшого количества акцепторов элементарных возбуждений, существенно снижающих выход радикалов.

Вместе с тем одновременное воздействие некоторых из перечисленных факторов может происходить и в условиях обычного радиолиза, поскольку при действии радиации в веществе возникает излучение в различных диапазонах (тормозное и черенковское излучения*, излучение возбужденных молекул), образуются экситоны, действие которых аналогично облучению светом, поглощаемым исходным веществом, и может существенно повышаться температура. Кроме того, в облучаемом веществе образуется значительное количество радиационных дефектов, часть из которых является акцепторами энергии и заряда, что также влияет на протекание радиолиза.

Используя то обстоятельство, что в твердой фазе при низких температурах многие промежуточные частицы, возникающие при облучении, стабилизируются, можно смоделировать отдельные стадии радиолиза и воздействие на них различных факторов.

Рассмотрим процессы, происходящие при комбинированном воздействии, на примере совместного облучения вещества высокоэнергетическим излучением и светом (фоторадиационные процессы). Как было показано [48], изменения, происходящие в веществе при совместном облучении, не сводятся к суммированию результатов действия радиации и света порознь. Причиной этого является то, что вследствие большого времени жизни в твердой фазе частиц, образовавшихся при действии радиации, свет поглощается этими частицами и вызывает их превращения (фоторадиационный эффект). Такими частицами могут быть стабилизированные электроны, возбужденные молекулы в метастабильном состоянии, ионы и радикалы.

Процессы, в которых участвуют возбужденные радикалы, обсуждены в ряде обзоров (см., например, [48—50, 54]). Предметом нашего обсуждения будут данные последних лет о роли промежуточных продуктов радиолиза.

При совместном облучении могут реализоваться два основных случая: 1) свет поглощается только промежуточными частицами, возникающими при действии высокоэнергетического излучения, полоса поглощения которых сдвинута в длинноволновую область относительно спектра поглощения исходного вещества; 2) свет поглощается молекулами исходного вещества, что аналогично действию экситонов, возникающих при радиолизе. Обсуждение особенностей процессов, обусловленных экситонами, будет дано в заключении этого раздела.

* Последние исследования показали [53], что черенковское излучение, возникающее при прохождении быстрых электронов через вещество, может вносить заметный вклад в радиационно-химический процесс. Так, электроны с энергией 10 МэВ при плотности потока $10^{12} \div 10^{14}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ дают поток фотонов $10^{15} \div 10^{17}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ в диапазоне 200—600 нм, что соответствует потоку в обычных лампах, применяемых в фотохимических исследованиях.

В первом случае можно выделить реакции, происходящие при действии света на промежуточные продукты радиолиза, и относительно легко выяснить механизмы дальнейших превращений вещества. В обзорах [48, 54] приведены экспериментальные данные о процессах, происходящих в веществе при совместном облучении высокоэнергетическим облучением и светом. В частности, имеются данные, показывающие, что в зависимости от режима облучения радикалы образуются в различных концентрациях. В большинстве случаев выполняется неравенство

$$c_{e^-} > c_{e^- + h\nu} > c_{e^-,\, h\nu} \qquad (1)$$

в некоторых же случаях

$$c_{e + h\nu} > c_{e^-,\, h\nu} \geqslant c_{e^-} \qquad (2)$$

где c_{e^-} — концентрация радикалов, образовавшихся при облучении высокоэнергетическим излучением; $c_{e^-,\, h\nu}$, $c_{e^- + h\nu}$ — концентрации радикалов при последовательном и одновременном облучении соответственно.

Рассмотрение, проведенное в работе [55], позволило объяснить неравенство (1), однако не объясняет неравенства (2). Причина заключается в том, что в [55] принималась во внимание только гибель радикалов при действии света (фоторекомбинация); образование радикалов при поглощении света промежуточными продуктами радиолиза не учитывалось.

Более общий случай обсужден в работах [56, 57], в которых учитывалось образование радикалов при поглощении света промежуточными частицами радиолиза.

Ниже приведены механизмы фоторадиационного эффекта и экспериментальные результаты, подтверждающие их.

6.3.1. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

При радиационном облучении замороженных твердых спиртов в них с большим радиационным выходом стабилизируются электроны, концентрация которых достигает стационарного значения. В работах [58, 59] показано с помощью метода ЭПР, что после облучения светом электроны исчезают, но в эквивалентном количестве появляются радикалы. При этом отмечалось, что радикалы образуются только в случае, если длина волны света $\lambda \geqslant 450$ нм [59]. По-видимому, происходит возбуждение электрона, стабилизированного в ловушке, после чего в результате диссоциативного захвата возбужденного электрона молекулой образуется радикал.

Следовательно, на линейном участке накопления радикалов (когда концентрация стабилизированных электронов уже достигает максимального значения) в случае последовательного

облучения концентрация радикала равна

$$c_{e^-,\,h\nu} = 6{,}25\cdot 10^{11} G_R D/\rho + e_{лов} = c_{e^-} + e_{лов} \quad (3)$$

где G_R — радиационный выход радикалов при облучении высокоэнергетическим излучением (схема реакций, в результате которых образуются радикалы в спиртах, приведена в монографии [19, с. 218]); D — поглощенная доза, рад; $e_{лов}$ — предельная концентрация стабилизированных электронов; ρ — плотность вещества.

Из соотношения (3) следует, что $c_{e-,\,h\nu} > c_{e-}$, т. е. вторая часть неравенства (2) выполняется. Первая часть неравенства (2) объясняется тем, что после того, как электроны, захваченные в ловушках, возбуждаются светом и реагируют с молекулами, на их место могут попасть новые электроны и т. д. Такой процесс может происходить непрерывно в течение всего времени облучения [57]. При последовательном облучении ввиду отсутствия свободных электронов во время облучения светом и свободных ловушек при действии радиации возможен только однократный процесс.

В случае поглощенных доз, при которых устанавливается стационарная концентрация стабилизированных электронов ($6{,}25\cdot 10^{11}\, G_{e_{лов}}\, D/\rho > e_{лов}$; $G_{e_{лов}}$ — радиационный выход стабилизированных электронов), а гибель радикалов еще не сказывается, для концентрации радикалов при одновременном облучении получаем:

$$c_{e^-+h\nu} = 6{,}25\cdot 10^{11} D\rho^{-1}(G_R + G_{e_{лов}}) > c_{e^-,\,h\nu} \quad (4)$$

Следовательно, неравенство $c_{e-+h\nu} > c_{e-,\,h\nu}$ может быть обусловлено не только фоторекомбинацией радикалов, как указывалось в [55], но и тем, что стабилизируется лишь ограниченное число электронов. Ограничение может возникать либо из-за отсутствия свободных ловушек, либо из-за перекрывания зон преимущественной стабилизации. Оба ограничения снимаются при одновременном облучении, что и приводит к выполнению неравенства (2).

Измерение концентраций спиртовых радикалов в этаноле, полученных при различных режимах облучения, показало, что выполняется неравенство (2), т. е. экспериментальные данные согласуются с предложенным механизмом.

Не исключено, что рассматриваемый механизм вносит вклад в процесс образования радикалов в условиях обычного радиолиза. Возбуждение электронов в ловушках может происходить в результате взаимодействия с элементарными возбуждениями, возникающими при действии радиации.

6.3.2. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА МОЛЕКУЛАМИ, ВОЗБУЖДЕННЫМИ РАДИАЦИЕЙ В НИЗШЕЕ ТРИПЛЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Известно [60], что растворенное ароматическое соединение при облучении светом инициирует химические превращения молекул растворителя. Процесс состоит в ступенчатом поглощении молекулой ароматического соединения двух квантов света и в передаче энергии возбуждения молекулам растворителя. Время жизни молекул ароматических соединений в триплетном состоянии составляет $\sim 10^{-2} \div 1$ с, следовательно, при облучении светом накапливается значительное число молекул, возбужденных на нижний триплетный уровень. Далее, поглощая еще один квант света, молекулы ароматического соединения переходят на высший триплетный уровень (T—T-поглощение [60]), энергия которого достаточна для диссоциации молекул растворителя.

Очевидно, что возможность химической реакции не зависит от того, каким образом молекула ароматического соединения попадает в низшее триплетное состояние (поглощение света, электронный удар, захват экситона и т. д.). В обзорах [61, 62] приведены данные о возбуждении молекул ароматических соединений в растворах на низший триплетный уровень при действии радиации. Показано, что низший триплетный уровень эффективно заселяется при облучении высокоэнергетическим излучением, а радиационный выход триплетных состояний может достигать 6 [62]. Это, по-видимому, объясняется переносом энергии от растворителя к растворенному веществу.

Таким образом, при одновременном облучении растворов ионизирующим излучением может происходить ступенчатое возбуждение молекул ароматических соединений на высший триплетный уровень, причем низший триплетный уровень заселяется в результате действия высокоэнергетического излучения, а высший — при последующем поглощении кванта света [56].

Рассмотрение кинетики [56, 63] описанного процесса приводит к следующему соотношению для концентрации радикалов:

$$c_{e^-+h\nu}/c_{e^-} = 1 + \frac{\varphi}{(A^e_{10} + A_{10})/B_{21} j + \varphi}\,\frac{G_T}{G_R} \quad (5)$$

где φ — квантовый выход химической реакции образования радикалов через возбужденные триплетные состояния; A^e_{10}, A_{10} — скорости дезактивации нижнего триплетного уровня тепловыми электронами и при излучении фотона; B_{21} — коэффициент экстинкции нижнего триплетного уровня (T—T-поглощение); j — интенсивность света; G_T — радиационный выход триплетных состояний.

Максимальное увеличение концентрации радикалов при одновременном облучении достигается, если $(A^e_{10} + A_{10})/B_{21} j \ll \varphi$, тогда

$$c_{e^-+h\nu}/c_{e^-} = 1 + G_T/G_R \quad (6)$$

Как отмечалось в [63], этот механизм может наблюдаться и в других системах, в которых имеются долгоживущие возбужденные состояния.

Изучение образования радикалов при одновременном облучении твердых растворов ароматических соединений (бензол,

нафталин) в метилциклогексане показало, что накопление радикалов при одновременном облучении растворов быстрыми электронами и светом происходит быстрее накопления радикалов при облучении только быстрыми электронами [57]. В обоих случаях при облучении растворов бензол — метилциклогексан и нафталин — метилциклогексан образуются радикалы одного и того же вида.

При подстановке в формулу (6) значений выходов $G_T = 1{,}5$ [62] $G_R = 3{,}5$ получается $G_{e-+h}{}^{v}/c_{e-} = 1{,}4$. Экспериментально полученное значение приблизительно такое же [57].

На основании проведенного исследования сделан вывод [63] о снижении защитных свойств ароматических соединений при одновременном действии высокоэнергетического излучения и света. Лучшие защитные свойства проявляют молекулы с меньшими временами жизни низших возбужденных уровней.

6.3.3. ФОТОРАДИКАЛЬНЫЕ ЦЕПИ И СТИМУЛИРОВАННАЯ СВЕТОМ МИГРАЦИЯ СВОБОДНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

Стабилизированные в твердой матрице свободные радикалы, поглощая квант света, становятся реакционноспособными и могут участвовать в химических реакциях. Исчерпывающее обсуждение этих реакций для различных видов радикалов дано в обзорах [49, 50], поэтому здесь будут рассмотрены лишь работы, выполненные в последние годы. Изучены в основном фоторадикальные цепные реакции в полимерах и низкомолекулярных веществах (см., например, [64] — [67]).

Развитие фоторадикальной цепи, как правило, происходит по следующему механизму. При возбуждении светом радикал R_1 может диссоциировать с образованием молекулярного продукта M_1 и нового радикала R_2, который вступает в реакцию с молекулами вещества M. В результате образуется продукт M_2 и восстанавливается исходный радикал.

Соответствующая описанному механизму схема имеет вид:

$$\begin{gathered} R_{(1)} \xrightarrow{h\nu} R_{(1)}^{*} \\ R_{(1)}^{*} \longrightarrow M_{1} + R_{(2)} \\ R_{(2)} + M \longrightarrow M_{(2)} + R_{(1)} \end{gathered} \qquad (7)$$

Многократное повторение последовательности реакций (7) было названо фоторадикальной цепью [64].

Роль активного центра, ведущего цепь, играет возбужденный радикал, т. е. для продолжения цепи требуется поглощение кванта света. Необходимо также, чтобы второй радикал, который образуется при диссоциации исходного радикала, был реакционноспособным и вступал в реакцию с молекулами вещества. Если этот радикал подвижен в данной матрице, то вследствие реакций (7) свободные валентности мигрируют по

веществу, в результате чего происходит встреча радикалов и последующая рекомбинация.

В работе [65] при исследовании фоторадикальных цепей в поливиниловом спирте было найдено, что концентрация радикалов описывается выражением

$$1/[R_{(1)}] = 1/[R_{(1)}]_0 + At + B\sqrt{t} \qquad (8)$$

где $[R_{(1)}]_0$ — начальная концентрация радикалов; t — время.

На кинетической кривой имеется быстрый начальный участок падения концентрации радикалов, а затем кинетика рекомбинации подчиняется закону второго порядка. Соотношение такого вида было получено [66] для диффузионно-контролируемой реакции в приближении абсолютно черной сферы захвата. Эта модель отвечает предположению, в соответствии с которым радикалы, сблизившиеся на некоторое, характерное для данной пары расстояние (радиус захвата), со стопроцентной вероятностью рекомбинируют (см. также разд. 6.3.4).

Параметры A и B выражаются через радиус захвата и коэффициент диффузии свободных валентностей. Радиус захвата, полученный при обработке экспериментальных данных работы [65], оказался слишком большим (4 нм), что не соответствует реальным расстояниям, на которых происходит рекомбинация радикалов. Это связано с тем, что выражение (8) было получено [68] в предположении равномерного начального распределения активных частиц по объему. В действительности, как известно, радикалы преимущественно образуются в областях выделения энергии вторичными электронами, где локальная концентрация радикалов заметно выше средней.

Кинетика рекомбинации радикалов в шпурах изучалась теоретически в работе [69]. Полученные решения хорошо описывают быстрый начальный участок кинетической кривой, однако результаты перестают быть справедливыми, когда локальная концентрация радикалов вследствие диффузии и рекомбинации становится равной средней по образцу. Учет неоднородного начального распределения радикалов проведен в работе [70], где получено выражение для скорости рекомбинации, которое описывает кинетику диффузионно-контролируемого процесса как на начальном участке, так и в более поздние моменты времени.

Простое аналитическое выражение, описывающее экспериментальные данные по фоторекомбинации радикалов, предложено в работе [71]; радиусы захвата, полученные при обработке результатов эксперимента, имеют реальные значения.

Исследования фоторекомбинации радикалов чрезвычайно важны, так как этот процесс ограничивает длину цепи фоторадикальной реакции, которая определяет возможность практического использования фоторадикальных цепных процессов. В начальные моменты времени, в условиях быстрой гибели ра-

дикалов, длина цепи невелика, ~ 5 [64], при увеличении времени облучения светом длина цепи возрастает и в некоторых веществах достигает нескольких сотен.

Такое усиление действия высокоэнергетического излучения светом может быть использовано для интенсификации радиационно-химических процессов, например для сшивания полимеров, повышения чувствительности детекторов излучения и др.

Наряду с этим возникает задача защиты материалов от фоторадиационного воздействия. Так, в работе [72] показано, что при совместном облучении быстрыми электронами и светом полимеров под нагрузкой резко увеличиваются скорость ползучести и прирост деформации по сравнению с облучением только быстрыми электронами. Такое заметное изменение механических свойств полимерных материалов объясняется, по-видимому, развитием фоторадикальной цепи, в результате которой происходит деструкция полимеров. Этот механизм подтверждается результатами работы [65], авторы которой наблюдали существенное уменьшение молекулярной массы полимера в процессе развития фоторадикальной цепи.

При изучении фоторадикальных реакций в полиэтилене было показано [66], что радикалы являются сенсибилизаторами диссоциации С—Н-связи. Процесс представляет собой безызлучательный дублет-триплетный перенос энергии из связывающего электронно-возбужденного состояния радикала в отталкивательное состояние С—Н-связи.

6.3.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКСИТОНОВ С РАДИКАЛАМИ И ДРУГИМИ ДЕФЕКТАМИ

Выше отмечалось, что энергия первого возбужденного состояния и потенциал ионизации радикала, как правило, меньше, чем у соответствующих молекул. Поэтому радикалы являются акцепторами элементарных возбуждений, которые возникают при действии радиации.

Как известно, перенос энергии в кристаллах осуществляется экситонами, которые могут захватываться биографическими и радиационными дефектами. Радикалы являются эффективными тушителями как триплетных, так и синглетных экситонов. Это связано с тем, что в присутствии парамагнитных акцепторов могут реализоваться запрещенные по спину переходы в дезактивируемой молекуле. Тушение триплетных экситонов радикалами было обнаружено [73] при исследовании фосфоресценции облученного антрацена. Время жизни триплетных экситонов уменьшалось при увеличении поглощенной дозы. Наблюдалось также тушение синглетных экситонов дефектами, образованными в антрацене при облучении электронами [74].

В последнее время развиваются исследования влияния магнитного поля на процессы с участием парамагнитных частиц—

радикалов и триплетных экситонов [75]. Эффект заключается в воздействии магнитного поля на спиновое состояние короткоживущего промежуточного комплекса, образованного вследствие взаимодействия парамагнитных частиц. Вероятность различных путей распада промежуточного комплекса зависит от его спинового состояния, которое меняется под действием поля.

Кроме того, исследовалось влияние переходов (вызванных СВЧ-полем) между зеемановскими подуровнями промежуточного комплекса на скорость реакций [76, 77]. Такие переходы также изменяют спиновое состояние системы. Измерено [78] время жизни промежуточного комплекса пары триплетный экситон — радикал, оно оказалось равным $6\cdot10^{-9}$ с.

Кинетика тушения экситонов радикалами и другими дефектами* зависит от экситон-фононного взаимодействия и свойств акцептора энергии. Обычно рассматриваются два предельных случая: слабого и сильного экситон-фононного взаимодействия.

При слабом экситон-фононном взаимодействии, когда длина свободного пробега экситона велика (когерентные экситоны), зависимость концентрации экситонов от времени хорошо описывается уравнением Больцмана. При сильном экситон-фононном взаимодействии движение экситона носит характер случайных перескоков с молекулы на молекулу (некогерентные экситоны), и кинетика процессов с участием экситонов описывается уравнением диффузии, которое выводится на основе модели случайных блужданий [79]. Аналогично происходит перенос энергии в аморфных веществах.

Вероятность захвата экситона акцептором зависит от расстояния между ними и быстро уменьшается с увеличением расстояния: при мультиплетном взаимодействии — по степенному закону ($n\geqslant 6$), а при обменном — по экспоненциальному. Такая сильная зависимость вероятности поглощения экситона от расстояния до акцептора обеспечивает правомерность использования модели абсолютно черной сферы захвата для описания процесса поглощения экситона акцепторами. Согласно этой модели экситон с вероятностью, равной единице, захватывается акцептором, если расстояние экситон — акцептор не превышает характерного для данной пары радиуса захвата.

Константа скорости поглощения когерентных экситонов при использовании модели абсолютно черной сферы имеет вид

$$K = 4\pi D_0 r \qquad r \gg l \tag{9}$$

$$K' = \pi r^2 v \qquad r \ll l \tag{9'}$$

где D_0 — коэффициент диффузии когерентных экситонов; r — радиус захвата; l — длина свободного пробега экситона; v — скорость экситона.

* Подробное рассмотрение кинетики поглощения экситонов примесями дано в монографии [5]; здесь приведены только сведения, которые необходимы при обсуждении вопросов, связанных с рекомбинацией радикалов в процессе облучения.

Соотношение (9) справедливо только для $t \gg r^2/\pi D_0$.

Для некогерентных экситонов константа скорости захвата также может быть записана в виде (9), где D_0 — коэффициент диффузии экситона в модели случайных блужданий; r равно примерно расстоянию между молекулами.

В работе [80] исследованы различные механизмы рекомбинации радикалов под действием радиации и показано, что с помощью только этих механизмов нельзя объяснить основные закономерности процесса накопления радикалов (установление стационарной концентрации радикалов, которая не зависит от мощности дозы, и большие значения радиационного выхода рекомбинации с учетом энергии, поглощенной радикалами [20]).

Наряду с рассмотренными в статье [80] возможен также механизм рекомбинации, аналогичный тому, который осуществляется в процессе развития фоторадикальной цепи (см. разд. 3.3); роль кванта света при этом играет экситон, вызывающий диссоциацию захватившего его радикала (экситон-радикальная цепь).

Очевидно, что этот механизм объясняет установление стационарной концентрации радикалов, не зависящей от мощности дозы, а радиационный выход рекомбинации радикалов составляет:

$$G_{\text{рек}} = G_{\text{э}} \varphi_{\text{з}} \varphi_{\text{дисс}} / \nu_0 c_{\text{R}}, \qquad \varphi_{\text{з}} = \frac{K[\text{R}]}{K[\text{R}] + 1/\tau}, \qquad c_{\text{R}} = [\text{R}]/[\text{M}] \quad (10)$$

где $G_{\text{э}}$ — радиационный выход экситонов; $\varphi_{\text{з}}$ — квантовый выход захвата экситонов радикалами; $\varphi_{\text{дисс}}$ — квантовый выход диссоциации радикала; ν_0 — длина экситон-радикальной цепи; [R] — стационарная концентрация радикалов; K определяется выражениями (9), (9'); τ — время жизни экситонов в необлученном веществе; [M] — концентрация молекул в веществе.

В зависимости от свойств облучаемого вещества $G_{\text{рек}}$ может принимать значения от единиц до нескольких сотен.

Согласно этому механизму при больших поглощенных дозах происходят значительные превращения вещества при постоянной концентрации радикалов.

Поглощение экситонов радикалами наряду с рекомбинацией приводит к снижению радиационного выхода радикалов (если радикалы образуются при диссоциации возбужденных молекул) вследствие уменьшения времени жизни экситона и вследствие этого увеличения конкуренции процессов диссипации энергии. Таким образом, если не развивается экситон-радикальная цепь, то радикалы могут оказывать стабилизирующее действие на процесс радиолиза (автостабилизация), однако при небольших поглощенных дозах, когда концентрация радикалов еще недостаточна для эффективного тушения экситонов, стабилизирующее действие радикалов несущественно.

Радикал является также эффективным акцептором дырок. В результате захвата дырки радикал превращается в непарамагнитную положительно заряженную частицу, и при последующей рекомбинации с электроном происходит возбуждение радикала и возможно развитие цепной реакции, как и при поглощении экситона. Захват радикалами дырок также может оказывать стабилизирующее действие на процесс радиолиза.

Радикальные реакции могут инициироваться и при поглощении черенковского излучения (как отмечалось выше, интенсивность черенковского излучения соответствует интенсивности ламп, применяемых в фотохимических исследованиях).

Вследствие возможности моделировать некоторые стадии радиолиза одновременным действием высокоэнергетического излучения и света изучение фоторадиационных процессов может оказаться полезным при выяснении механизмов радиационно-химических реакций.

Превращения радикалов в процессе облучения, а также механизмы стабилизации веществ в настоящее время изучены недостаточно. Такие исследования представляются весьма актуальными в связи с использованием различных материалов в условиях облучения.

6.4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В последнее время проявляется значительный интерес к изучению радиационно-химических процессов, происходящих при низких и сверхнизких температурх. Это объясняется, с одной стороны, тем, что при низких температурах в твердой фазе стабилизируются различные промежуточные продукты радиолиза, что открывает широкие возможности для исследования механизмов химических превращений этих частиц, а с другой, — тем, что в таких условиях реакции приобретают качественно новые закономерности, связанные с квантовым поведением систем при низких температурах. Так, многочисленные экспериментальные данные указывают на туннельный механизм низкотемпературных радиационно-химических реакций (заметные отклонения от закона Аррениуса, аномальный изотопный эффект для реакций с переносом тяжелых частиц).

Как известно, квантовые свойства ярче проявляются в поведении легких частиц, поэтому вначале туннельные эффекты были обнаружены для реакций с переносом электрона. Например, в работе [81] в широком интервале температур (4,2—300 К) изучалась реакция переноса электрона от цитохрома к хлорофиллу в бактериях. Было показано, что в интервале 4,2—100 К константа скорости реакции практически не зависит от температуры; при более высоких температурах зависимость имеет аррениусовский характер. Такая зависимость константы скорости находится в противоречии с классической кинетикой и может быть объяснена только туннельным переходом электрона.

Прямые экспериментальные доказательства туннельного перехода электрона в химических реакциях были получены при изучении низкотемпературного радиолиза замороженных водно-щелочных растворов [82]. Обобщение экспериментальных и теоретических данных по туннельному переносу электрона, в том числе и на большие расстояния, и убедительные доказательства туннельного механизма даны в обзорах [83, 84] и в более поздних работах [85—87].

Вопрос о роли туннельных переходов в химических реакциях с переносом протона обсуждается уже сравнительно давно [24, 88], однако прямых экспериментальных доказательств к настоящему времени еще не получено; есть лишь указания на вклад туннелирования в процесс переноса [89, 90].

При радиолизе водородсодержащих соединений в значительном количестве образуется атомный водород.

Известны реакции отрыва атомов водорода от молекул вещества атомным водородом. Их изучали в широком интервале температур [91, 92]. В интервале 100—150 К константа скорости реакций отрыва атомов водорода слабо зависит от температуры, что указывает на туннельный механизм процесса. Результаты экспериментальных исследований реакций атомов водорода с молекулами твердых органических веществ систематизированы и обобщены в обзоре [93] (см. также монографию [20]).

Эти реакции исследовали также при сверхнизких температурах в собственной матрице и в условиях матричной изоляции [94—97].

Важной радиационно-химической реакцией, определяющей время жизни свободных радикалов в твердой фазе при низких температурах, является реакция рекомбинации. Исследования рекомбинации радикалов в твердой фазе ведутся уже давно, предложен ряд моделей [20], однако до настоящего времени нет единого мнения о ее механизме. Прежде всего следует объяснить механизм подвижности свободных радикалов в твердой фазе при низких температурах. Для рекомбинации необходима встреча радикалов, и обычно предполагалось, что она происходит в результате молекулярных движений. Однако при низких температурах перемещения радикалов затруднены, поэтому был предложен [98] механизм подвижности, обусловленный передачей атома водорода от молекулы к радикалу. Происходит не перемещение радикала по веществу целиком, а миграция свободной валентности в результате реакции

$$R + H{-}R \longrightarrow R{-}H + R \qquad (11)$$

Переход атома водорода возможен либо надбарьерным, либо туннельным способом. Обработка экспериментальных данных по формулам, соответствующим надбарьерному переходу, привела к аномальным значениям предэкспоненциального множителя и к заметной зависимости энергии активации от температуры. Для объяснения этих закономерностей понадобилось привлечь представления о компенсационном эффекте, природа которого исследована в [19, 99].

Возможность туннельного механизма передачи свободных валентностей при рекомбинации радикалов рассмотрена в [100]. Рассчитанные на основе туннельного механизма константы скорости рекомбинации [100, 101] хорошо согласуются с экспериментальными данными. Туннельный механизм миграции свободных валентностей подтверждается и значительным изотопным эффектом, обнаруженным при изучении рекомбинации радикалов в обычном и дейтерированном полиэтилене [101].

Исследование процессов рекомбинации атомов водорода в твердом молекулярном водороде в интервале температур 1,5—5,5 К показало [102], что ниже 4,5 К коэффициент диффузии слабо зависит от температуры и подвижность свободных валентностей может быть объяснена только в предположении туннельных переходов атомов водорода. Наблюдается значительный изотопный эффект, что также подтверждает туннельный механизм миграции свободных валентностей. При более высоких температурах происходит быстрое увеличение коэффициента диффузии, и в работе делается вывод, что выше 4,5 К подвижность свободных валентностей обусловлена надбарьерными переходами. Анализ экспериментальных результатов [102] проведен в работе [103].

Наблюдали миграцию свободных валентностей в соединении $(CF_3)_2NOH$, в котором «растворен» стабильный радикал $(CF_3)_2NO\cdot$ [104]. Этот радикал существует как в виде мономера, имеющего пурпурную окраску, так и в виде димера с желтой окраской. При охлаждении раствора до 77 К пурпурная окраска превращается в желтую. При нагревании раствора пурпурная окраска быстро восстанавливается (восстановление равновесия между мономером и димером при 110 К происходит менее чем за секунду). Большая скорость этого процесса в твердой фазе при низких температурах объясняется миграцией вакансий атомов водорода, а не перемещением радикала. Вопрос о механизме перехода атома Н в [104] не изучен.

Кинетика рекомбинации радикалов в твердой фазе, в том числе ступенчатой рекомбинации (обзор дан в монографиях [20, 105]), во многих случаях не отвечает закону II порядка; кривые имеют характерный резкий начальный участок, который затем переходит в кривую, описываемую законом II порядка. По-видимому, это объясняется не только тем, что скорость рекомбинации контролируется диффузией, но и неоднородным пространным распределением радикалов в начальный момент времени. Этот вопрос уже обсуждался выше применительно к фоторекомбинации радикалов (см. разд. 3.3); все выводы справедливы и для спонтанной рекомбинации. Процесс рекомбинации радикалов изучался также методом Монте-Кар-

ло [71]. Показано, что при случайном распределении свободных радикалов начальный резкий участок не оказывает существенного влияния на кинетику. Учет начальной неоднородности распределения свободных радикалов приводит к заметному увеличению начального участка. Эти выводы согласуются с данными работы [102], в которой в начальный момент времени создавалось равномерное распределение радикалов, при этом кинетика рекомбинации подчинялась закону II порядка.

Если после того как произошло замедление процесса рекомбинации, повысить температуру, то снова наблюдается быстрая рекомбинация, которая затем замедляется и т. д. (см., например, [106]). Такой характер кинетики рекомбинации радикалов может быть объяснен резким увеличением коэффициента диффузии свободных валентностей при повышении температуры [100].

Резкий начальный участок кинетической кривой характерен не только для диффузионно-контролируемых реакций, но и для твердофазных одностадийных радикальных реакций [107]:

$$R' + RH \longrightarrow R'H + R \qquad (12)$$

Зависимость концентрации радикалов от времени при низких температурах имеет вид

$$[R'] = [R']_0 \exp\left(-\alpha \sqrt{t}\right) \qquad (13)$$

Рассмотрение закономерностей этих реакций следует проводить на основе полихроматической модели [106, 108, 109], однако с учетом того, что отрыв атома водорода может происходить по туннельному механизму. Вероятность туннелирования атомов весьма резко зависит от расстояния, на котором находятся молекулы, между которыми происходит переход. В первую очередь реализуются переходы для тех пар молекул, между которыми расстояние мало, что и приводит к резкому начальному участку кинетической кривой.

Низкотемпературный квантовый предел скорости химической реакции был впервые обнаружен при исследовании радиационной твердофазной полимеризации [110, 111]. Всестороннее обсуждение экспериментальных результатов и критическое рассмотрение возможных объяснений низкотемпературного предела дано в обзорах [83, 112]. Подробно описывается туннельный механизм радиационной твердофазной полимеризации (см. также [113]).

В дальнейшем была предложена новая модель радиационной полимеризации в кристаллах, предполагающая безбарьерный механизм роста полимерной цепи [114]. В последующих работах тех же авторов [115] эта модель дополнена стадиями, которые определяются туннельными переходами частиц, и приведены модельные квантовохимические расчеты, подтверждающие высказанные ранее предположения.

Выбор механизма, с помощью которого можно однозначно интерпретировать данные по низкотемпературной радиационной полимеризации, возможен на основе дальнейших экспериментальных исследований и совершенствовании методов расчета.

Квантовые эффекты наблюдались и в других радиационно-химических реакциях; например, изучена инициированная γ-излучением реакция гидробромирования этилена [116, 117]. Измерения проводили в интервале 40—90 К, и для константы скорости реакции был обнаружен низкотемпературный квантовый предел, который достигается при 60 К. Исследована и низкотемпературная (4,2—77 К), активированная γ-излучением твердофазная реакция в системе хлор — метилциклогексан [118].

Имеется также ряд фотоинициированных низкотемпературных реакций, константа скорости которых достигает низкотемпературного предела. К таким реакциям относятся: образование внутримолекулярной С—С-связи [119] (ниже 20 К константа скорости перестает зависеть от температуры), присоединение молекулы моноксида углерода к гемоглобину [120—122] (реакция изучалась в широком интервале температур 5—340 К; при 20 К достигается низкотемпературный предел) и хлорирование различных соединений (наиболее подробно исследован метилциклогексан), константы скорости которых достигают предела при 50 К [123, 124].

Среди процессов, для которых характерно достижение низкотемпературного предела, особую роль играют реакции, сопровождающиеся переходами атома водорода; туннельный механизм этих реакций вследствие относительно небольшой массы атома водорода наиболее вероятен.

Исследование [125, 126] внутримолекулярного переноса атома водорода в арильных радикалах в широком интервале температур (от 28 К до комнатной) показало, что температурная зависимость константы скорости изомеризации ослабевает при понижении температуры и ниже 100 К становится едва заметной. Наблюдается также сильный изотопный эффект. Все это свидетельствует о туннельном механизме процесса.

Имеются экспериментальные доказательства туннельного механизма низкотемпературных реакций отрыва атома водорода от молекул метильным радикалом [127—129] и превращений радикальных пар в диметилглиоксиме [130].

Изучалась [131] реакция

$$\dot{C}H_3 + CH_3CN \longrightarrow CH_4 + \dot{C}H_2CN \qquad (14)$$

Радикалы $\cdot CH_3$ получались в результате фотолиза γ-облученного ацетонитрила. Наблюдалось уменьшение количества радикалов $\cdot CH_3$ и одновременное увеличение количества радикалов $\cdot CH_2CN$. Общее число радикалов оставалось неизменным.

Измерения показали [131, 132], что в интервале температур 69—112 К температурная зависимость константы скорости характеризуется кажущейся энергией активации от 3 до 10 кДж/моль, которая значительно меньше энергии активации этой реакции в газовой фазе ($\sim$42 кДж/моль). Это указывает на то, что происходит туннельный переход атома водорода от молекулы ацетонитрила к радикалу. Затем было получено [128] экспериментальное доказательство туннельного механизма реакции (14); был обнаружен изотопный эффект $\eta \geqslant 2{,}8 \cdot 10^4$, который оказался в 20 раз больше максимально возможного изотопного эффекта в отсутствие туннелирования.

Реакции отрыва атома водорода метильным радикалом от молекул метанола и этанола изучались [127, 129] в широком интервале температур — от гелиевых до 120 К. Установлено, что при температурах ниже 40 К константа скорости достигает низкотемпературного предела, что является еще одним доказательством туннельного механизма реакций отрыва атомов водорода при низких температурах.

Проводилось исследование превращений радикальных пар в γ-облученном диметилглиоксиме [130, 133]. Наблюдался сильный изотопный эффект [133], и было показано, что скорость реакции, достигая низкотемпературного предела, перестает уменьшаться и остается конечной при температуре жидкого гелия [130]. Для этой реакции также можно считать доказанным туннельный механизм перехода атома водорода, в результате которого происходит превращение радикальных пар одного типа в другой.

Коротко остановимся на моделях, предложенных для объяснения закономерностей низкотемпературных твердофазных реакций.

Первые работы, в которых отмечалась возможность проявления туннельных эффектов в химической кинетике, появились вскоре после создания квантовой механики (см. список литературы в [83]). В ранних работах использовалась простая модель, в соответствии с которой химическая реакция рассматривалась как преодоление частицей одномерного потенциального барьера, причем начальное и конечное состояния частицы принадлежали непрерывному спектру энергий. Проводилось усреднение константы скорости реакции по энергиям туннелирующей частицы в предположении максвелловского распределения частиц по энергиям.

Важное значение для развития этого направления имели работы [134], где был дан критерий, определяющий низкотемпературную область, в которой скорости туннельных переходов превышают скорости надбарьерных переходов (для реальных барьеров в твердой фазе граница для переходов атома водорода проходит в области 200 К). Впервые учтено, что туннелирующая частица имеет дискретный спектр, и проведено усреднение вероятности перехода по энергиям начального состояния с учетом дискретности спектра.

В дальнейшем туннельные реакции рассматривались в рамках теории безызлучательных переходов [24, 135—137]. Особенно детально проводилось теоретическое исследование процесса переноса протона [24]. Выяснена важная роль взаимодействия переносимого заряда с полярным растворителем. Учтена передача дефекта энергии туннелирующей частицы в межмолекулярные колебания.

С учетом поправки на туннелирование дана новая формулировка метода активированного комплекса [138—141].

Из рассмотрения, проведенного в перечисленных выше работах, следует, что константа скорости переноса частиц при понижении температуры стремится к пределу (низкотемпературный квантовый предел), который определяется туннельным переходом частиц.

Температурная зависимость константы скорости туннельной реакции обычно объясняется тепловым заселением высших колебательных уровней туннелирующей частицы в потенциальной яме: при переходе с более высоких уровней потенциальный барьер меньше, что увеличивает вероятность туннелирования [129, 132, 134, 141]. Однако указанный механизм приводит [101, 142] к существенному ускорению туннельного перехода лишь при таких температурах, когда уже нельзя пренебречь надбарьерными переходами.

Таким образом, рассмотренные модели предсказывают низкотемпературный квантовый предел скорости химической реакции, но не могут объяснить наблюдаемую температурную зависимость константы скорости в интервале температур, где туннельные переходы преобладают над обычными, аррениусовскими. В то же время из экспериментальных данных следует, что сильной (экспоненциальной) температурной зависимостью характеризуется вероятность чисто туннельного перехода (рост скорости реакции с увеличением температуры начинается при нескольких десятках градусов Кельвина, в то время как надбарьерные переходы, в соответствии с критерием [134], вносят вклад при существенно более высоких температурах; кроме того, изотопный эффект, доказывающий туннельный механизм реакции (14), наблюдается при 77 К [128], т. е. в области, где имеется сильная температурная зависимость).

В работе [100] предложена модель твердофазных туннельных реакций, объясняющая температурную зависимость вероятности туннельного перехода. Была показана важная роль межмолекулярных колебаний, которые приводят к осцилляциям параметров потенциального барьера. Чем выше температура, тем больше амплитуда тепловых колебаний, тем ближе могут подойти друг к другу реагенты, тем меньше потенциальный барьер и, следовательно, тем больше вероятность туннель-

ного перехода. Близкий по физическому смыслу подход использован в [143].

На основании предложенного механизма получено выражение для константы скорости туннельного перехода. Рассмотрены различные динамические модели, описывающие относительные колебания реагентов: классические колебания [100], локальная мода [144, 145], дебаевский и эйнштейновский идеальные кристаллы [145, 146], линейная цепочка с дефектами [147]. Показано, что константа скорости туннельного перехода во многом определяется фононным спектром твердого тела, а низкотемпературный предел соответствует температуре замораживания межмолекулярных колебаний. Существенное влияние на вероятность туннельного перехода оказывают нулевые колебания решетки твердого тела.

Проведено сопоставление теории с литературными экспериментальными данными, на ряде примеров показано согласие между ними [142, 145—147].

Температурная зависимость константы скорости туннельного перехода изучалась также численно методом квазиклассической S-матрицы [148].

Следует отметить, что в [24] также учитывалось влияние колебаний кристаллической решетки твердого тела на скорость переноса заряда. Однако во внимание принималось лишь изменение в результате переноса заряда равновесных координат, описывающих среду (перестройка среды), а важный эффект осцилляций параметров потенциального барьера, во многом определяющий температурную зависимость константы скорости туннельной реакции, не рассматривался.

Осцилляции параметров потенциального барьера оказывают существенное влияние на скорость переноса тяжелой заряженной частицы в твердом теле в широком интервале температур.

При низких температурах, когда межмолекулярные колебания заморожены, вклад осцилляций потенциального барьера обусловливается нулевыми колебаниями. Учет нулевых колебаний приводит к появлению в константе скорости переноса протона множителя 10^4—10^6.

При высоких температурах, когда межмолекулярные колебания можно считать классическими, энергия активации переноса заряда определяется как энергией реорганизации среды, так и энергией, которую необходимо затратить на обобществление потенциальных ям, соответствующих начальному и конечному состояниям системы. Эта энергия зависит от параметров барьера и упругих постоянных среды.

* *
*

Резюмируя изложенные в этом обзоре данные, можно заключить, что в последние годы произошло заметное развитие

наших представлений о характере и механизме процессов в твердой фазе при действии ионизирующей радиации. Дана трактовка ряда экспериментальных данных и установлена связь со свойствами твердого тела.

Тем не менее этот раздел радиационной физикохимии все еще отстает от задач, выдвигаемых как разработкой общей теории радиационной химии, так и развитием различных областей техники. Однако сдвиги, произошедшие в последнее время, позволяют надеяться на быстрый прогресс в этой области.

6.5. ЛИТЕРАТУРА

1. **Гарбер Р. И., Федоренко А. И.** — Успехи физ. наук, 1964, т. 83, № 3, с. 385—432.
2. **Gemell D. S.** — Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, N 1, p. 129—227.
3. **Каплан И. Г.** — ДАН СССР, 1965, т. 164, № 4, с. 842—845.
4. **Каплан И. Г., Попова Л. В., Хаджибекова Л. М.** — Химия выс. энергий, 1973, т. 7, № 3, с. 241—245.
5. **Агранович В. М., Галанин М. Д.** Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., Наука, 1978. 384 с.
6. **Пекар С. И.** Исследования по электронной теории кристаллов. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1951. 256 с.
7. **Поляроны.** Сб./Под ред. **Ю. А. Фирсова.** М., Наука, 1975. 424 с.
8. **Аулов В. А., Бакеев Н. Ф.** — Высокомол. соед., 1978, т. А20, № 10, с. 2338—2342.
9. **Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л.** Радиационная физика ионных кристаллов. М., Атомиздат, 1980. 208 с.
10. **Varley I. H. O.** — Nature, 1954, v. 174, N 4436, p. 886, 887.
11. **Пшежецкий С. Я.** Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М., Химия, 1968. 368 с.
12. **Винецкий В. Л.** — В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, Наукова думка, 1967, с. 30—34.
13. **Markham S. J.** — Phys. Rev., 1952, v. 88, N 3, p. 500—509.
14. **Mozumder A., Magee J. L.** — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 3, p. 939—945.
15. **Лейман К.** Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. Пер. с англ./Под ред. Г. И. Бабкина. М., Атомиздат, 1979. 296 с.
16. **Khait Y.** 4th Intern. Symp. Plasma Chem., Zurich, 1979. Conf. proc., v. 1, p. 45—50.
17. **Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д.** Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, Наука, 1976. 296 с.
18. **Katsumura Yo. e. a.** — Bad. Phys. a. Chem., 1980, v. 16, N 3, p. 255—262.
19. **Воеводский В. В.** Физика и химия элементарных химических процессов. М., Наука, 1969. 415 с.
20. **Пшежецкий С. Я. и др.** ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., Химия, 1972. 480 с.
21. **Вирин Л. И. и др.** Ионно-молекулярные реакции в газах. М., Наука, 1979. 548 с.
22. **Плотников В. Г., Овчинников А. А.** — Усп. хим., 1978, т. 47, № 3, с. 444—476.
23. **Marcus R. A.** — J. Chem. Phys., 1956, v. 24, N 5, p. 996—978; 1957, v. 26, N 4, p. 867—877.
24. **Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Marsagishvili T. A.** — Electrochem. Acta, 1980, v. 25, N 1, p. 1—28.
25. **Basilevsky M. V. e. a.** — Chem. Phys., 1981, v. 55, N 2, p. 259—273.
26. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М., Наука, 1974. 351 с.
27. **Andrews L., Prochaska F. T., Ault B. S.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, N 1, p. 9—15.

28. **Arai S., Kira A., Imamura M.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, N 18, p. 1968—1974.
29. **Smaller B., Matheson M. S.** — J. Chem. Phys., 1958, v. 28, N 6, p. 1169—1178.
30. **Плотников В. Г.** — Оптика и спектр., 1969, т. 27, № 4, с. 593—600.
31. **Плотников В. Г.** — Там же, 1970, т. 29, № 5, с. 852—861.
32. **Compton R. H. e. a.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, N 2, p. 901—909.
33. **Doering J. P.** — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, N 7, p. 2866—2870.
34. **Kunstreich S.** — A. Acta Opt. Comm., 1969, v. 1, N 1, p. 45—46.
35. **Koch E. E.** — Ibid., 1969, v. 1, N 1, p. 47—49.
36. **Jäger J.** — Ann. Physik, 1969, v. 22, N 3/4, p. 147—165.
37. **Schott M.** — Mol. Cryst., 1969, v. 5, N 3, p. 229—243.
38. **Плотников В. Г.** — Усп. Хим., 1980, т. 49, № 2, с. 327—361.
39. **Noda S. e. a.** — J. Phys. Chem., 1980, v. 84, N 17, p. 2210—2212.
40. **Makshantsev B. I., Fleurov V. N.** — Chem. Phys., 1980, v. 49, N 1, p. 77—86.
41. **Bhattacharya O., Willard J. E.** — J. Phys. Chem., 1981, v. 85, N 2, p. 154—159.
42. **Prochaska F. T., Andrews L.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, N 2, p. 5568—5576; p. 5577—5586.
43. **Житнева Г. П., Пшежецкий С. Я.** — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы./ /Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Химия, 1980, с. 85—120.
44. **Ekstrom A.** — Rad. Res. Rev., 1970, v. 2, N 3/4, p. 381—409.
45. **Symons M. C. R.** — 6th Intern. Congr. Radiat. Res., Tokyo, 1979. Conf. proc., p. 238—248.
46. **Ekstrom A., Willard J. E.** — J. Phys. Chem., 1970, v. 74, N 8, p. 1708—1711.
47. **Своллоу А.** Радиационная химия. Пер. с англ./Под ред. И. В. Верещинского. М., Атомиздат, 1976. 280 с.
48. **Пшежецкий С. Я. и др.** — Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 1974, v. 6, N 3, p. 159—175.
49. **Богатырева А. И., Бучаченко А. Л.** — Усп. хим., 1975, т. 44, № 12, с. 2171—2204.
50. **Мельников М. Я., Фок Н. В.** — Усп. хим., 1980, т. 49, № 2, с. 252—282.
51. **Fukui K.** — 2nd Intern. Symp., Paris, 1977, p. 21—28.
52. **Стоунхэм А. М.** Теория дефектов в твердых телах. Т. 1. Пер. с англ./Под ред. И. Е. Дзялошинского. М., Мир, 1978. 570 с.
53. **Каплан И. Г., Полянский Н. В.** — Химия выс. энергий, 1982, т. 16, № 5, с. 387—393.
54. **Пшежецкий С. Я.** — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 1, с. 84—93.
55. **Жданов Г. С., Милинчук В. К.** — Высокомол. соед., 1972, т. 14А, № 11, с. 2405—2412.
56. **Пшежецкий С. Я., Овчинников А. А., Трахтенберг Л. И.** — ДАН СССР, 1976, т. 226, № 1, с. 133—135.
57. **Пшежецкий С. Я., Славинская Н. А., Трахтенберг Л. И.** — ДАН СССР, 1976, т. 231, № 3, с. 663—666.
58. **Смирнов В. А., Алфимов М. В.** — Химия выс. энергий, 1972, т. 6, № 2, с. 178—180.
59. **Червоненко В. С.** Канд. дисс. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
60. **Багдасарьян Х. С.** Двухквантовая фотохимия. М., Наука, 1976. 128 с.
61. **Singh A.** — Rad. Res. Rev., 1972, v. 4, N 1, p. 1—69.
62. **Алфимов М. В.** — Химия выс. энергий, 1972, т. 6, № 1, с. 3—20.
63. **Трахтенберг Л. И.** — Канд. дисс. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977.
64. **Червоненко В. С., Пшежецкий С. Я.** — Химия выс. энергий, 1975, т. 9, № 6, с. 559—561.
65. **Червоненко В. С., Пшежецкий С. Я.** — Высокомол. соед., 1977, т. 19Б, № 10, с. 783—785.
66. **Василенко В. В.** Канд. дисс. М., НИФХИ, им. Л. Я. Карпова, 1980.
67. **Пшежецкий С. Я., Славинская Н. А.** — Химия выс. энергий, 1982, т. 16, № 1, с. 91, 92.
68. **Waite T. R.** — J. Chem. Phys., 1958, v. 28, N 1, p. 103—106.
69. **Samuel A. H., Magee J. L.** — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, N 6, p. 1080—1087.

70. **Белый А. А., Овчинников А. А.** — Теорет. и эксп. химия, 1967, т. 3, № 4, с. 451—457.
71. **Клочихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И.** — Химическая физика, 1983, № 1, с. 131—133.
72. **Степанов В. Ф., Вайсберг С. Э.** — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 5, с. 1121—1122.
73. **Weisz S. Z.** — Molecular crystals, 1967, v. 3, N 1, p. 168.
74. **Хан-Магометова Ш. Д.** — Труды ФИАН, 1972, т. 59, с. 236—293.
75. **Бучаченко А. Л.** — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Химия, 1980, с. 7—48.
76. **Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Лесин В. И.** — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 5, с. 1140—1143.
77. **Frankevich E. L., Pristupa A. I., Lesin V. I.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, N 2, p. 304—308.
78. **Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Лесин В. И.** — Симпозиум по радиационной химии. Тбилиси, 1978. Тезисы докл., с. 342—343.
79. **Polya G.** — Math. Ann., 1921, v. 84, N 1, p. 149—153.
80. **Васильев Г. К., Тальрозе В. А.** — Кинетика и катализ, 1963, т. 4, № 4, с. 497—507.
81. **Chance B., Vault D.** — Proc. V Nobel Symp., Stokholm, 1967, p. 21.
82. **Замараев К. И. и др.** — ДАН СССР, 1971, т. 199, № 3, с. 640—642.
83. **Гольданский В. И.** — Усп. хим., 1975, т. 44, № 12, с. 2121—2149.
84. **Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф.** — Усп. хим., 1978, т. 47, № 6, с. 992—1017.
85. **Miller J. R.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, N 7, p. 767—774.
86. **Kawabata K., Buxton G. V., Salmon G. A.** — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 64, N 3, p. 487—490.
87. **Van Leewen J. W. e. a.** — J. Chem. Phys., 1980, v. 73, N 4, p. 1483—1489.
88. **Bell R. P.** The Proton in Chemistry. 2nd ed. London, Chapman and Hall, 1973. 310 p.
89. **Isaacs N. S., Javaid K., Rannala E.** — Nature, 1977, v. 268, N 5618, p. 372.
90. **Кришталик Л. И.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 4, с. 847—853.
91. **Дубинская А. М., Бутягин П. Ю.** — ДАН СССР, 1973, т. 211, № 1, с. 141—144.
92. **Дубинская А. М., Юсубов Н. Н.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 9, с. 2095—2097.
93. **Дубинская А. М.** — Усп. хим., 1978, т. 47, № 7, с. 1169—1199.
94. **Iwasaki M. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1978, v. 56, N 3, p. 494—496.
95. **Toriyama K., Iwasaki M.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, N 19, p. 2056—2061.
96. **Wang H. Y., Willard J. E.** — Ibid., 1979, v. 83, N 20, p. 2585—2588.
97. **Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.** — J. Phys. Chem., 1980, v. 84, N 19, p. 2374—2381.
98. **Dole M., Keeling C. D.** — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, N 8, p. 6082, 6083.
99. **Михайлов А. И., Лебедев Я. С.** — Ж. физ. химии, 1968, т. 42, № 4, с. 1005—1007.
100. **Клочихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И.** — ДАН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 879—882.
101. **Клочихин В. Л. и др.** — Высокомол. соед., 1979, 27А, № 12, с. 2792—2795; 1981, т. 23В, № 11, с. 855—859.
102. **Катунин А. Я. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, № 6, с. 375—378.
103. **Каган Ю., Максимов Л. А., Прокофьев Н. В.** — Там же, 1982, т. 36, № 6, с. 204—207.
104. **Chin S. H., Weissman S. I.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, N 2, p. 841.
105. **Сергеев Г. Б., Батюк В. А.**, Криохимия. М., Химия, 1978. 296 с.
106. **Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я.** — Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 6, с. 1020—1027; 1965, т. 6, № 1, с. 48—55.
107. **Bol'shakov B. V., Stepanov A. A., Tolkatchev V. A.** — Intern. J. Chem. Kinet., 1980, v. 12, N 4, p. 271—281.
108. **Lebedev Ya. S., Burshtein A. I.** — Chem. Phys., 1976, v. 12, N 3, p. 259—265.
109. **Карпухин О. Н.** — Усп. хим., 1978, т. 47, № 6, с. 1119—1143.

110. **Брук М. А. и др.** — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 961—962.
111. **Баркалов И. М. и др.** — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 1140.
112. **Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Герасимов Г. Н.** — В кн.: Радиационная химия полимеров. М., Наука, 1973, с. 7—107.
113. **Goldanskii V. I.** — Chemica Scripta, 1978—1979, v. 13, N 1, p. 1—9.
114. **Герасимов Г. Н. и др.** — ДАН СССР, 1979, т. 244, № 6, 1379—1383.
115. **Базилевский М. В. и др.** — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 5, с. 1134—1139; 1140—1147.
116. **Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И.** — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 388—391.
117. **Barkalov I. M. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 73, N 2, p. 273—277.
118. **Занин А. М. и др.** — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, № 6, с. 336—339.
119. **Buchwalter S. L., Closs G. L.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, N 16, p. 4688—4694.
120. **Alberding N. e. a.** — Science, 1976, v. 192, N 4243, p. 1002—1004.
121. **Alberding N. e. a.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 11, p. 4701—4711.
122. **Austin R. U. e. a.** — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, N 8, p. 403—405.
123. **Мисочко Е. Я. и др.** — ДАН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 164—167.
124. **Филиппов П. Г. и др.** — Там же, 1981, т. 256, № 5, с. 1173—1177.
125. **Brunton G. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, N 22, p. 6803—6811.
126. **Brunton G. e. a.** — Ibid., 1978, v. 100, N 13, p. 4197—4200.
127. **Hudson R. L., Shiotany M., Williams F.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 48, N 1, p. 193—196.
128. **Sprague E. D.** — J. Phys. Chem., 1977, v. 81, N 6, p. 516—520.
129. **Le Roy R. J., Murai H., Williams F.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, N 7, p. 2325—2334.
130. **Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.** — Ibid., 1977, v. 99, N 17, p. 5823—5824.
131. **Spraque E. D., Williams F.** — Ibid., 1971, v. 93, N 3, p. 787—788.
132. **Le Roy R. J., Sprague E. D., Williams F.** — J. Phys. Chem., 1972, v. 76, N 4, p. 546—551.
133. **Якимченко О. Е., Лебедев Я. С.** — Intern. J. Rad. Phys. Chem., 1971, v. 3, N 1, p. 17—44.
134. **Гольданский В. И.** — ДАН СССР, 1959, т. 124, № 6, с. 1261—1264; т. 127, № 5, с. 1037—1040.
135. **Goldanskii V. I., Frank-Kamenetskii M. D., Barkalov I. M.** — Science, 1973, v. 182, p. 1344—1345.
136. **Jortner J., Ulstrup J.** — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 63, N 2, p. 236—239.
137. **Buhks E., Jorther J.** — J. Phys. Chem., 1980, v. 84, N 25, p. 3370—3371.
138. **Hooper M. A., Nordholm S.** — Chem. Phys., 1979, v. 43, N 2, p. 241—256.
139. **Markus R. A.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, N 1, p. 204—207.
140. **Miller W. H.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, N 23, p. 6810—6814.
141. **Garret B. C., Truhlar D. G.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, N 1, p. 200—203.
142. **Клочихин В. Л. и др.** — Химия выс. энергий, 1980, т. 14, № 4, с. 329—331.
143. **Benderskii V. A., Goldanskii V. I., Ovchinnikov A. A.** — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 73, N 3, p. 492—495.
144. Клочихин **В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И.** — Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 5, с. 1324—1326.
145. **Trakhtenberg L. I., Klochikhin V. L., Pshezhetsky S. Ya.** — Chem. Phys., 1981, v. 59, N 1, 2, p. 191—198.
146. **Клочихин В. Л., Трахтенберг Л. И.** — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 2, с. 399—403.
147. **Трахтенберг Л. И.** — Химическая физика, 1982, № 1, с. 53—58.
148. **Ovchinnikova M. Ya.** — Chem. Phys., 1979, v. 36, N 1, p. 85—95.

THE PROCESSES OF SOLID STATE RADIATION CHEMISTRY

S. Ya. Pshezhetskii, L. I. Trakhtenberg

Summary

The physicochemical processes in irradiated solid substanses are considered in terms of the solid state physics. Mechanisms of reactions initiated by chemical active elemental exitations, caused by the irradiation of solids, are discussed. The latest results are reported on photoradiation processes modelling the simple radiation reactions. The results of investigations on radiation chemistry processes at criogenic temperatures are analised. Experimental data proving the tunnel mechanism of reactions at low temperatures are discussed.

УДК 541.128 : 539.194

7. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

И. А. Мясников

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

В последние 10—15 лет новые эффективные экспериментальные методы исследования поверхности твердых тел представили доказательство влияния гетерогенных физико-химических процессов на состояние поверхности и ее свойства. В настоящее время классические представления о неизменности состояния поверхности адсорбента и катализатора в процессе адсорбции и гетерогенного катализа необходимо признать несостоятельными.

В условиях протекания хемосорбции или каталитической реакции на твердом теле (адсорбенте, катализаторе) изменение структуры его поверхностных слоев под влиянием тепла в основном носит обратимый характер. Структурные изменения, как показано в ряде работ, сопровождаются аккумулированием части энергии экзотермического гетерогенного процесса или его отдельных стадий. Релаксация образующихся неравновесных структур к первоначальному состоянию может стать причиной возбуждения (колебательного или электронного) связи поверхность — адчастица, разрыва ее и образования активных частиц, способных к эмиссии или участию в гетерогенной каталитической реакции (структурная сенсибилизация гетерогенных процессов).

Роль поверхностных метастабильных структур в гетерогенных процессах до сих пор в литературе последовательно не рассматривалась, что и побудило автора написать настоящий обзор. Здесь приведен новый, собранный за последние пять лет экспериментальный материал, доказывающий влияние структурных превращений порядок — беспорядок на неравновесную адсорбцию и эмиссию активных частиц.

Рассмотрен также ряд других интересных явлений (наличие сильного взаимодействия с электронным обменом между носителем и активатором в нанесенных катализаторах, спилловер-эффект), связанных так или иначе со структурным процессом на поверхности твердых тел.

Для объяснения этих явлений приводится пока еще чисто качественное описание гипотез и возможных механизмов.

Учитывая все сказанное, автор статьи полагает, что его задача состоит не столько в том, чтобы дать полный обзор экспериментальных данных или же привести подробное описание рабочих гипотез, объясняющих то или иное явление, сколько в том, чтобы привлечь внимание читателей физикохимиков, работающих в самых различных областях науки, к этой новой интереснейшей проблеме и тем самым в какой-то мере способствовать более полному пониманию процессов, протекающих на поверхности твердых тел, граничащих с различными средами.

СОДЕРЖАНИЕ

7.1. СТРУКТУРНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Хорошо известно, что гетерогенные физико-химические процессы, а именно каталитические реакции, адсорбция, процессы в пламенах и взрывы в газовых смесях при малых давлениях, протекающие с участием поверхности твердого тела (металлов, оксидов, стекол и т. п.), приводят к структурным и даже химическим изменениям поверхностных слоев этих тел. Об этом можно судить, например, по данным дифракции медленных электронов, электронной микроскопии [1] и других методов [2]. Эти процессы оставляют глубокий след на поверхности адсорбента, катализатора, а также на стенках реакционного сосуда; они как бы «перепахивают» поверхность твердого тела.

Такие изменения структуры и даже химического состава [3] поверхности твердого тела не могут не сказаться на его адсорбционной и каталитической активностях. Заметим, однако, что указанные изменения поверхностных слоев часто приводят к их метастабильному состоянию, способному в зависимости от температуры, природы реакционной среды и природы твердого тела с той или иной скоростью релаксировать к сво-

ему первоначальному состоянию. Скорости этих процессов зависят от тех же самых параметров, от которых зависит и каталитическая активность твердого тела.

Другими словами, в указанной ситуации между гетерогенной каталитической реакцией и названными процессами может возникнуть обратная связь, которая и приведет всю систему, в частности структуру поверхности катализатора, к новому стационарному состоянию. По всей вероятности, это состояние поверхности будет стационарным лишь в среднем, но не будет таковым на ее отдельных микроучастках одновременно, что может быть обусловлено различием скоростей гетерогенных реакций на этих участках, содержащих случайные переменные скопления структурных дефектов, катализирующих реакции, а следовательно, и различием скоростей указанных выше процессов [4].

Для исследования как стационарных, так и нестационарных гетерогенных реакций представляют интерес, с одной стороны, энергетика и природа разупорядочения поверхностных слоев твердого тела под влиянием тепловой энергии экзотермической гетерогенной реакции, что сопровождается аккумулированием поверхностью твердого тела этой энергии, с другой, — вероятность и степень полезного использования в этой же реакции запасенной таким образом энергии, которая может выделяться в результате релаксации разупорядоченного состояния. Другими словами, речь идет о вероятности в гетерогенных процессах «подкачки» энергии упорядочения поверхностных метастабильных структур в адсорбционный слой. Это может привести к колебательному и даже электронному возбуждению участвующих в реакции адсорбированных частиц путем передачи им энергии возбуждения атомов твердого тела. Такие процессы в свою очередь могут вызвать заметное уменьшение кажущейся энергии активации гетерогенного процесса, протекающего на твердом теле как на катализаторе.

Роль поверхностных метастабильных структур в гетерогенных процессах до сих пор в литературе последовательно не рассматривалась, что и побудило нас посвятить предлагаемую работу именно этому вопросу. Главный акцент делается на экспериментальные доказательства влияния процессов порядок — беспорядок на адсорбцию и катализ.

Справедливости ради заметим, что вопрос об участии возбужденных состояний в адсорбции и катализе обсуждался давно. Так, еще Н. И. Кобозев предположил [5] возможность активирования решеткой носителя нанесенных атомов активатора вследствие рекуперации части энергии реакции в решетке носителя. Механизм этого процесса не рассматривался. Несмотря на наличие качественных представлений и расчетов, решение этой проблемы и в настоящее время находится лишь в самой начальной стадии [6]. Главным тормозом развития этого направления является, по-видимому, почти полное отсутствие необходимого экспериментального материала, получение которого связано с большими трудностями.

Современные мощные экспериментальные методы изучения поверхности твердого тела предоставили исследователю возможность глубже заглянуть в сущность ряда поверхностных процессов, в частности адсорбции и катализа. Например, методом дифракции медленных электронов [7] впервые обнаружено, что при любом заполнении поверхности адсорбента адсорбция газов на металлах происходит в большинстве случаев не хаотически, а с образованием упорядоченной двумерной решетки адсорбата, т. е. не по механизму Лэнгмюра. Оказалось, что по мере изменения степени покрытия поверхности адсорбатом структура его поверхностных кластеров изменяется скачкообразно, что может быть обусловлено, как предполагается [6], скачкообразным изменением структуры поверхности самого адсорбента под влиянием адсорбции. Следовательно, при рассмотрении механизма адсорбции, по-видимому, необходимо учитывать и эти процессы.

Для того чтобы в гетерогенных процессах экспериментально наиболее убедительно выявить роль процессов порядок — беспорядок, протекающих в поверхностных слоях твердого тела, была предпринята [8] серия экспериментов по исследованию эмиссии активных частиц с поверхности твердых тел, обладающих (что очень важно) заведомо разупорядоченными метастабильными структурами.

Для достижения намеченной цели необходимо было выбрать адсорбент с достаточно хорошо изученными структурными свойствами, изменение которых протекало бы в области невысоких температур, чтобы не завуалировать искомый структурный эффект. Требования к адсорбату в таких экспериментах не менее жесткие, а именно энергия связи его частиц с поверхностью адсорбента должна быть достаточно большой, чтобы в выбранном температурном режиме опыта не наблюдалась термическая десорбция. Кроме того, при постановке этих исследований необходимо располагать весьма чувствительными детектирующими устройствами для регистрации и измерения концентрации газовых или адсорбированных частиц, а также каким-либо простым методом, хотя бы качественного слежения за изменением структуры поверхностных слоев адсорбента в течение всего эксперимента.

Располагая соответствующими детекторами [9] для регистрации свободных атомов и радикалов на фоне неактивных к детектирующим устройствам молекулярных газов, а также принимая во внимание достаточную прочность связей активных частиц в хемосорбированном состоянии, следовало искать предполагаемые эффекты на примере десорбции (эмиссии) предварительно адсорбированных активных частиц с разупорядоченных поверхностей пленочных адсорбентов в процессе их спонтанного упорядочения при заданной температуре.

7.2. ЭМИССИЯ АДЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

7.2.1. ЭМИССИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для доказательства существования искомого эффекта в одном из экспериментов [10] в качестве адсорбента была выбрана сурьма, изготовленная термическим напылением в виде пленок различной толщины, а в качестве адсорбата — атомный водород. Выбор диктовался главным образом двумя причинами. Прежде всего тем, что структурные превращения, а также стабильные и нестабильные модификации сурьмы хорошо изучены, например, в работах [11], из которых следует, что сурьма вполне удовлетворяет выдвинутым требованиям.

В процессе термического напыления сурьмы на поверхность стекла или кварца при комнатной температуре мишени образуется аморфная неустойчивая модификация сурьмы — так называемая аморфная черная сурьма. Показано [12], что в пленке аморфной сурьмы после достижения некоторой толщины уже при комнатной температуре начинается спонтанная кристаллизация в серую кристаллическую модификацию: скорость процесса существенно зависит от температуры и толщины напыленного слоя. Например, в тонких пленках аморфной сурьмы (менее 2 нм) кристаллизация при комнатной температуре может продолжаться в течение многих часов, а в толстых пленках (более 50 нм) она протекает так быстро, что эти пленки всегда являются кристаллическими. Указанные обстоятельства позволяют легко регулировать скорость данного процесса, что значительно облегчает постановку эксперимента.

Выбор атомного водорода для этих опытов основывался на том обстоятельстве, что сурьма (любая из известных модификаций) при комнатной температуре не адсорбирует молекулярный водород, но активно и достаточно прочно адсорбирует атомный водород, который не образует с ней при температурах опыта летучие гидриды. Такие свойства адсорбента и адсорбата делают выбранную систему достаточно удобной для изучения искомого эффекта.

Эксперименты проводили в реакционном сосуде, схематически показанном на рис. 7.1. Сосуд состоит из двух камер,

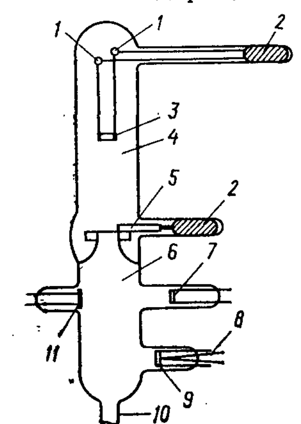


Рис. 7.1. Ячейка для исследования эмиссии атомов водорода:

1 — скользящие контакты; *2* — магнитные устройства; *3* — детектор; *4* — верхняя камера; *5* — стеклянный затвор; *6* — нижняя камера; *7* — испаритель; *8* — термопара; *9* — пиролизная нить; *10* — трубка к вакуумной установке; *11* — мишень-эмиттер.

разделенных хорошо притертым подвижным (с помощью магнитного устройства) плоским затвором, не пропускающим атомы водорода (вследствие их рекомбинации), но пропускающим молекулы. В сосуд помещали подвижную кварцевую рамку с нанесенной в нижней части тонкой пленкой ZnO, которая служила в этих экспериментах полупроводниковым детектором [13] Н-атомов. Для измерения концентрации Н-атомов на разных расстояниях от эмиттера рамку можно перемещать из камеры *4* в камеру *6* и обратно с помощью токопроводящих платиновых жгутиков, скользящих в контактах, и магнитного устройства. Чувствительность такого детектора в отношении Н-атомов по его электропроводности на постоянном токе составляла порядка 10^{11} м$^{-3}$, а величина сигнала — начальная скорость изменения электропроводности σ, т. е. $(d\sigma/dt)_{t\approx0}$, — строго пропорциональна концентрации атомов водорода в пространстве, прилегающем к его поверхности [14]. Другими словами, в этом случае выполняется соотношение

$$(d\sigma/dt)_{t\approx0} = \alpha\,[\mathrm{H}]_v$$

где α — коэффициент пропорциональности; v — обозначение газовой фазы.

Гетерогенная гибель Н-атомов на стеклянных или кварцевых стенках реакционного сосуда протекает, как известно [15], по первому порядку, а следовательно, пленка ZnO при малых давлениях газа является пропорциональным детектором независимо от расстояния ее от источника Н-атомов. Кроме того, в случае исчезающе малых концентраций активных частиц на пленке ZnO может накапливаться заметный сигнал изменения электропроводности при достаточно больших экспозициях ее в активном газе, что позволяет использовать пленку для регистрации Н-атомов в весьма широком интервале концентраций — от 10^9 до 10^{12}м$^{-3}$.

Опыт проводили следующим образом. Сурьму из испарителя *7* (вольфрамовая лодочка с нанесенным внутри слоем сурьмы) напыляли в вакууме на мишень *11* (кварцевую пластинку с подогревателем) при комнатной температуре в виде аморфной неустойчивой модификации — черной сурьмы. Затем в сосуд впускали водород до давления 1 Па и для образования в сосуде атомного водорода нагревали пиролизную нить *9* до температуры 1200—1300 °С или пропускали безэлектродный разряд. При этом детектор *3* находился в верхней камере при закрытом затворе, чтобы Н-атомы не могли проникнуть в верхнюю камеру и воздействовать на детектор, понизив тем самым его чувствительность к малым концентрациям Н-атомов, необходимую для дальнейших измерений. Пленка сурьмы, напыленная на мишень, активно поглощала атомный водород, о чем можно было судить по понижению давления молекулярного водорода (в одном из опытов оно снижалось от 27 до 9 Па, что соответствует заполнению видимой поверхности плен-

Рис. 7.2. Изменение сопротивления детектора во времени под влиянием адсорбции Н-атомов.

[Затвор открывается (t=7 мин); детектор приближается к эмиттеру (t=10, 20, 27 мин); детектор удаляется от эмиттера (t=15, 24 мин).]

ки сурьмы Н-атомами $\sim 10^{19}$ м$^{-2}$). После выключения генератора (Pt-лента, разряд) Н-атомов и откачивания остаточного водорода (эту операцию можно и не проводить) открывание затвора сопровождается появлением донорного сигнала электропроводности детектора, находящегося в верхней камере (рис. 7.2).

Этот сигнал при комнатной и более низких температурах слоя сурьмы наблюдался в течение многих часов. Его величина по мере истощения запаса Н-атомов на эмиттере со временем монотонно очень медленно убывала или, наоборот, сильно возрастала, если детектор вводили через открытый затвор в камеру *6* и таким образом приближали к слою сурьмы — эмиттеру, или же нагревали до 50—70 °С слой сурьмы. Сигнал вновь убывал, если детектор перемещали в верхнюю камеру, и вовсе исчезал, если затвор в сосуде закрывали или же слой сурьмы охлаждали до —10÷—20 °С. Он вновь «вспыхивал» при разогревании «замороженного» слоя сурьмы и продолжался с той же интенсивностью, что и до «замораживания». После впуска в сосуд инертного по отношению к детектору и Н-атомам газа, например азота, до давления 65—95 гПа сигнал резко уменьшался, что связано, по-видимому, с объемной рекомбинацией активных частиц на пути их следования от слоя сурьмы к детектору. Впуск в реакционный сосуд следов этилена (менее 10 Па) — активного химического акцептора Н-атомов приводил к полному исчезновению сигнала при любых условиях опыта. Заметим также, что в отсутствие предварительно адсорбированного атомного водорода на пленке черной сурьмы в процессе ее кристаллизации никаких сигналов не наблюдалось. Порядок коэффициентов гетерогенной рекомбинации Н-атомов, «рожденных» на эмиттере и пиролизной нити, одинаков и составляет 10^{-3}.

Из приведенных экспериментальных данных как будто убедительно следует, что в этих опытах впервые наблюдалась неравновесная эмиссия предварительно адсорбированных Н-атомов с поверхности слоя аморфной сурьмы в процессе ее кристаллизации в устойчивую кристаллическую модификацию. В пользу приведенного вывода свидетельствует также тот факт, что серая кристаллическая сурьма, которая легко получается термическим напылением сурьмы на стеклянную (кварцевую) пластину при 150 °С, оказалась полностью неактивной

в отношении эмиссии Н-атомов, предварительно адсорбированных на ее поверхности, чего и следовало ожидать, исходя из структурной устойчивости этой кристаллической модификации. Для большей убедительности сделанных выводов в этих работах атомно-абсорбционным методом показано, что в опытах с сурьмой не происходит переноса частиц сурьмы из нижней камеры в верхнюю, например, в виде поверхностных летучих гидридов.

В заключение следует отметить, что интенсивность эмиссии Н-атомов с поверхности сурьмы составляла в среднем около 10^{14} м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$, т. е. количество водорода, покидающего поверхность эмиттера в виде атомов, составляло всего лишь несколько сотых процента по отношению ко всему десорбирующемуся водороду. Последний результат свидетельствует о том, что бо́льшая часть Н-атомов прежде, чем покинуть поверхность, рекомбинирует, а затем уже покидает поверхность адсорбента в виде молекул, что энергетически выгоднее. Более того, можно предполагать, что часть молекул водорода, покидающих в этих опытах поверхность адсорбента под влиянием перестройки его структуры, находится в колебательно-возбужденном состоянии. Экспериментальных доказательств этого пока не получено, но в работе [16] обнаружено образование и вылет в газовую фазу колебательно-возбужденных молекул N_2 в результате рекомбинации атомов азота на кобальте.

В связи с полученными экспериментальными данными и приведенными доказательствами существования эмиссии предварительно адсорбированного водорода под влиянием структурной перестройки поверхностных слоев твердого тела возникает вопрос: насколько широко распространен подобный эффект в природе? Не носит ли обнаруженное явление единичный, а может быть даже случайный характер, благодаря, например, удачному выбору системы сурьма — водород? Дальнейшие исследования в этой области показали, что это отнюдь не так.

Приведем результаты экспериментов с другими системами, более близкими к каталитическим. В работе [17] показано, что если на стенки сосуда напылить платину или палладий, а затем при комнатной температуре после напыления сразу впустить в этот сосуд водород до давления порядка 10 Па, то практически тотчас же после впуска водорода наблюдается заметный необратимый донорный сигнал детектора, расположенного на некотором расстоянии от свеженапыленных слоев металла. Если же при прочих равных условиях впустить водород не сразу после напыления металла, а дать некоторое время (например, при комнатной температуре через 30—40 мин) свежим слоям напыленного металла упорядочиться в более стабильные образования, то в этом случае, как и в отсутствие металла, впуск водорода не вызовет заметных сигналов детектора. Вторичное напыление металла на ту же самую мишень

при прочих равных условиях резко уменьшает интенсивность сигнала детектора.

Полученные результаты и в этом случае могут быть непротиворечиво объяснены эмиссией Н-атомов с поверхности свеженапыленных платины или палладия за счет энергии, выделяющейся в процессе упорядочения этих слоев, на поверхности которых после впуска молекулярного водорода образуются адсорбированные слои атомного водорода вследствие поверхностной диссоциации адсорбированных молекул водорода [18].

Действительно, повышение температуры свеженапыленных слоев металлов приводит к увеличению скорости агрегации частиц металла и, как показывает опыт, к увеличению интенсивности эмиссии Н-атомов с этих слоев. В случае напыленных слоев золота впуск молекулярного водорода в аналогичном опыте не приводит к эмиссии Н-атомов, что указывает на необходимость для обнаружения эффекта наличия диссоциативной хемосорбции водорода на исследуемом металле, которая, как известно, на золоте полностью отсутствует [19].

Эмиссия частиц с поверхности твердого тела может наблюдаться, как оказалось, не только в процессе упорядочения (кристаллизации) поверхностных слоев твердого тела — адсорбента, но и в процессе упорядочения поверхностных слоев самого адсорбата, находящегося в противоположность опытам с сурьмой и палладием на стабильной поверхности адсорбента. Казалось бы, в последнем случае трудно ожидать эмиссию адчастиц, так как энергия упорядочения адсорбата может диссипировать в верхних стабильных слоях адсорбента. Однако это не так, во всяком случае для тех примеров, о которых речь пойдет в следующем разделе.

7.2.2. ЭМИССИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ СО СТАБИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Указанные эффекты в данном случае наблюдали в вакууме со свеженапыленными (в пределах монослоя) на поверхность кварца слоями сурьмы, цинка и серебра [20]. Для фиксирования эмиссии атомов этих металлов, т. е. значительно более тяжелых частиц по сравнению с атомами водорода, кроме полупроводникового метода успешно применяли также метод резонансного пьезокварцевого взвешивания [21] с чувствительностью $5\cdot10^{-10}$ г, а также атомно-абсорбционный и электронно-зондовый (микроанализатор «Camebax») методы [22]. Два последних использовали для подтверждения переноса исследуемых металлов с эмиттера на мишень.

Пьезокварцевое взвешивание можно применять в двух аспектах: его чувствительный элемент — кварцевая пластина с электродами — может быть использован и как носитель эмиттирующего слоя исследуемого вещества, и как мишень, улавливающая и «взвешивающая» атомы, попадающие на ее поверхность. Тогда в известных пределах выполняется [23] соотношение

$$\Delta m = \beta \Delta f; \qquad \beta = N\rho S/f_0^2 \qquad (1)$$

где β — коэффициент пропорциональности; Δm — масса нанесенного исследуемого вещества; N — частотная постоянная, зависящая от ориентации среза кварцевой пластины по отношению к кристаллографическим осям; $\rho = 2{,}65$ г/см³ — плотность кварца; S — площадь кварцевой пластины; f_0 — резонансная частота кварцевой пластины до нанесения на нее массы Δm; Δf — изменение этой частоты после нанесения массы Δm.

Из соотношения (1) следует, что величина Δm линейно связана с Δf. Этот метод, как и метод полупроводниковых детекторов, позволяет следить за кинетикой процессов. При регистрации потока атомов серебра оба метода дали аналогичные результаты, хотя чувствительность полупроводникового метода к атомам серебра на четыре порядка выше [24].

Опыты, проведенные со свеженапыленными слоями различных металлов, показали, что наибольшая интенсивность эмиссии атомов с этих слоев имеет место в начальный период времени после напыления; она в значительной мере зависит от природы и состояния поверхности подложки эмиттера. Например, оказалось [25], что коэффициент эмиссии $k=n/w$ (где n — число атомов адсорбата, покидающих эмиттер за время опыта; w — число атомов адсорбата на эмиттере) в случае серебра, нанесенного в виде тонкого слоя на подложку эмиттера, изготовленную из шлифованного, полированного и плавленого кварца, составляет соответственно $8\cdot10^{-4}$, $4\cdot10^{-4}$ и значение, близкое к нулю. Полученный результат может быть обусловлен различными скоростями агрегации металлических частиц на этих поверхностях, лимитированными латеральной диффузией. На плавленом кварце агрегация частиц серебра, по-видимому, уже заканчивается в процессе напыления его на эту подложку благодаря большой подвижности атомов серебра на поверхности этого образца. Заметим также, что рост уже имеющихся кристаллов эмиссией атомов серебра не сопровождается. Последнее заключение сделано на том основании, что вторичное напыление серебра, как и в случае системы платина (палладий) — водород, на одну и ту же подложку не приводит к эмиссии адчастиц или же эмиссия мала.

Причина этого явления связана, очевидно, с тем, что в данном случае только часть попавших на поверхность мишени атомов серебра участвует в образовании малых кластеров, другая же, бóльшая часть присоединяется к уже имеющимся на поверхности кристаллам. Так, для серебра после первого напыления интенсивность эмиссии атомов составила $2{,}3\cdot10^{17}$, а после второго — $5\cdot10^{16}$ $м^{-2}\cdot с^{-1}$, т. е. после второго напыления эмиссия уменьшается почти в пять раз, а третье напыление делает эмиссию атомов серебра едва заметной. Только лишь длительное нагревание использованного эмиттера при 700 °С частично возобновляет его активность в отношении эмиссии ато-

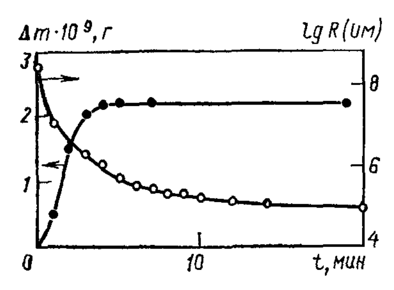


Рис. 7.3. Изменение количества Δm эмитируемых пленкой сурьмы молекул Sb_2 и уменьшение сопротивления R пленки сурьмы в процессе ее упорядочения.

мов со свеженапыленных на этот эмиттер слоев серебра. Этот результат связан, вероятно, с обнажением в процессе нагревания большой части чистой поверхности подложки эмиттера вследствие образования более крупных частиц напыленного металла и его частичного испарения.

С этими наблюдениями согласуются результаты опытов, в которых показано, что интенсивность эмиссии уменьшается с увеличением интервала времени между окончанием напыления металла на подложку эмиттера и началом наблюдения.

Сделанные заключения в равной мере распространяются и на эмиссию атомов других металлов из свежеадсорбированных слоев этих металлов, например сурьмы [26]. Из рис. 7.3 видно, что увеличение массы Δm резонатора кварцевых весов, равное количеству сурьмы, испарившейся с пленки, наблюдается только лишь в первые четыре минуты с момента окончания напыления сурьмы на эмиттер, тогда как упорядочение Sb-пленки, как следует из изменения ее сопротивления (по мере упорядочения слоев сурьмы их сопротивление уменьшается на четыре порядка), продолжается еще свыше 20 мин. Полученный результат и в этом случае означает, что, по всей вероятности, эмиссия частиц сурьмы происходит главным образом за счет энергии образования и перестройки малых агрегатов (кластеров), которые в основном появляются лишь в первые минуты кристаллизации, а затем со временем размер их увеличивается.

Заметим, что в случае эмиссии частиц сурьмы из адсорбированного слоя с большой вероятностью поверхность покидают не атомы, а молекулы сурьмы Sb_2, которые неактивны по отношению к полупроводниковому детектору. В связи с этим в опытах с сурьмой применяли метод пьезокварцевого микровзвешивания.

Таким образом, из приведенных результатов можно прийти к важному для понимания механизма этих явлений выводу, что лишь в начальных стадиях агрегации нанесенных на стекло или кварц слоев металлов наблюдается эмиссия частиц этих металлов. Заметим, однако, что сделанный вывод может оказаться не совсем точным, т. е. и в этих случаях следует искать «размерный» эффект (об этом см. в следующих разделах), когда интенсивность эмиссии в процессе агрегации атомов максимальна для кластеров металла оптимальных размеров.

Заметим, что аналогичный вывод можно сделать и в отношении эмиссии H-атомов, адсорбированных на свеженапыленных слоях сурьмы, платины, палладия и никеля, о чем свидетельствует ослабление интенсивности эмиссии атомов водорода со вторично нанесенных слоев металлов (см. раздел 7.2.1).

Описанные явления и сделанные из экспериментов выводы, как нам представляется, можно объяснить следующим образом. При структурных превращениях образование лишь малых частиц (кластеров), состоящих из нескольких атомов, приводит к росту вероятности сосредоточения на квазиизолированной колебательной моде поверхность — частица энергии упорядочения, достаточной для разрыва связей, например M—H или M—M, и выброса соответствующих частиц — атомов водорода или металла в газовую фазу. При образовании больших агрегатов и тем более кристаллов, состоящих из многих атомов, вероятность диссипации выделившейся энергии упорядочения возрастает, что приводит к уменьшению коэффициента эмиссии. Заметим, что малая величина коэффициентов эмиссии, например, атомов водорода связана также с тем, что только малая часть «освободившихся» от связи с атомами эмиттера H-атомов в состоянии покинуть поверхность в виде свободных атомов, в то время как значительно бо́льшая часть этих атомов рекомбинирует на поверхности и покидает ее в виде молекул (что термодинамически более выгодно).

Приведенный экспериментальный материал касался главным образом эмиссии атомных частиц с неупорядоченных слоев адсорбента и адсорбата в результате релаксации этой неупорядоченности. В связи с этим встал вопрос о вероятности эмиссии в подобных же процессах более сложных частиц, состоящих из многих атомов, т. е. многоатомных адчастиц. Положительный результат таких экспериментов вовсе не очевиден, так как в этом случае увеличивается число каналов рассеивания энергии, сконцентрированной на колебательной моде «адсорбированная частица — поверхностный атом твердого тела» по сравнению с таковым в случае адсорбированных атомных частиц, а следовательно, сокращается время жизни этого колебательно-возбужденного состояния, и вследствие этого уменьшается вероятность эмиссии адчастицы.

7.2.3. ЭМИССИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для ответа на поставленный вопрос были проведены эксперименты [27] по исследованию эмиссии предварительно хемосорбированных простейших многоатомных активных частиц, например радикалов $\cdot CH_3$ и $\cdot C_2H_5$, с аморфных слоев напыленного селена в процессе их кристаллизации. Выбор системы адсорбент — адсорбат в этом случае обусловлен следующими обстоятельствами. Хорошо известно [28], что при термическом напылении селена на стекло при давлении остаточных газов не более 10^{-3} Па образуется его аморфная модификация. При-

чем существуют две формы аморфного селена, характеризующиеся различными координационными числами и радиусом координационных сфер. Первая форма образуется в результате напыления селена на подложку (стекло, кварц) при температуре 20 °С, вторая форма — при температуре подложки 60—70 °С. При температуре напыленного аморфного селена выше 80—90 °С начинается его упорядочение. В начале этого процесса кристаллическая решетка сильно нарушена, и в ней начинают развиваться частично упорядоченные участки — мицеллы, которые погружены в аморфное вещество. При дальнейшей кристаллизации селена мицеллы растут за счет аморфного селена. Упорядочение селена в аморфных пленках протекает в широком интервале температур — от 60 до 210 °С. Заметим, однако, что пленка селена содержит различные кристаллические и аморфные структуры даже после длительного «отжига».

Простейшие алкильные радикалы в этом эксперименте выбраны в качестве адсорбата по той причине, что они взаимодействуют с селеном даже при комнатной температуре, образуя достаточно прочные нелетучие поверхностные соединения. Кроме того, выбранный адсорбат представляет интерес и для детектирования свободных алкильных радикалов в газовой фазе с помощью полупроводниковых детекторов [29] (пленки ZnO, TiO_2), чувствительность которых в отношении простейших радикалов (алкильных, гидроксильных, аминорадикалов и др.) составляет 10^{13}—10^{14} $м^{-3}$.

Величина акцепторного сигнала пленки, т. е. начальная скорость уменьшения ее электропроводности в процессе адсорбции алкильных радикалов, как и в случае адсорбции других частиц [30], строго пропорциональна концентрации свободных радикалов в газовом объеме, прилегающем к поверхности пленки, т. е. выполняется равенство

$$(d\sigma/dt)_{t\approx 0} = \gamma\,[\dot{R}]_v$$

где γ — коэффициент пропорциональности; $[\dot{R}]$ — концентрация свободных радикалов; v — обозначение газовой фазы.

Справедливость этого выражения доказана различными методами [31], например определением с помощью полупроводниковых детекторов энергии разрыва связей С—С в соответствующих углеводородах. Следует заметить, что полупроводниковые детекторы в отношении адсорбции на них свободных радикалов в области умеренных и низких температур обладают «памятью». Это означает, что с их помощью при достаточно больших экспозициях в активных средах, содержащих свободные радикалы, могут быть измерены значительно меньшие концентрации частиц. Эффект «памяти» обусловлен необратимостью в пределах монослоя адсорбции этих частиц на оксидной пленке.

Алкильные радикалы в этих опытах получали пиролизом или фотолизом паров (при давлении $\sim$10 Па) соответствующих кетонов, а также пиролизом диэтилселенида. Опыты [27] с пленками аморфного селена проводили в ячейке, по конструкции близкой к изображенной на рис. 6.1, в которой имелось дополнительно кварцевое окошко, предназначенное для фотолиза паров кетонов. Удалось обнаружить, что при нагревании в вакууме аморфных слоев селена с предварительно адсорбированными на них метильными или этильными радикалами до 140—150 °С наблюдается уменьшение электропроводности полупроводникового детектора (акцепторный сигнал), изготовленного из оксида цинка в виде тонкой пленки, нанесенной на кварцевую подложку. Детектор в этих опытах находился на некотором ($\sim$0,1 м) расстоянии от эмиттера. В ходе опытов выяснилось, что сигналы не наблюдаются, если нагревать чистую (без предварительной адсорбции радикалов) пленку селена. Не наблюдаются они также, если в реакционный сосуд добавить азот или другой инертный к выбранной системе газ до давления 5—10 гПа, который способствует объемной рекомбинации свободных радикалов на пути их диффузии от эмиттера до детектора. И наконец, сигналы детектора отсутствуют и тогда (что очень важно для понимания эффекта), когда при прочих равных условиях опыт проводится с упорядоченной путем предварительного прогревания (перед адсорбцией на ней свободных радикалов) пленкой селена.

Результаты были получены со свободными метильными и этильными радикалами и не зависели от способа (пиролиз, фотолиз) получения свободных радикалов. На рис. 7.4 показаны две кривые, первая из которых отражает уменьшение сопротивления слоя селена в процессе его прогревания, обусловленное упорядочением этого слоя, что позволяет качественно наблюдать процесс в течение всего опыта. Вторая кривая показывает изменение (при нагревании эмиттера с заданной скоростью) интенсивности потока десорбирующихся с поверхности слоев селена радикалов в процессе упорядочения структуры.

Анализ полученных данных приводит к выводу, что восходящая часть этой кривой связана с возрастанием скорости упорядочения слоев селена и, следовательно, с увеличением скорости эмиссии адсорбированных радикалов. Нисходящая ветвь обусловлена истощением предварительно адсорбированных на селене радикалов. Уменьшение сигнала детектора с увеличением расстояния до эмиттера и почти полное исчезновение сигнала в присутствии азота или других химически инертных к выбранной системе газов, а также характер взаимодействия вылетающих с эмиттера частиц с пленкой ZnO подтверждают вывод о том, что частицами, покидающими эмиттер в условиях этого опыта, являются свободные алкильные радикалы.

Таким образом, в этих опытах в результате упорядочения структуры селеновых пленок с предварительно адсорбирован-

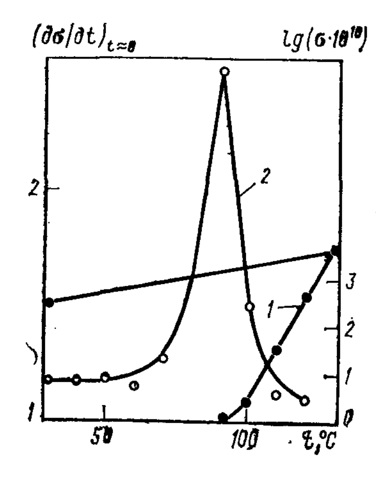


Рис. 7.4. Зависимости электропроводности (σ, $Ом^{-1}$) пленки селена (*1*) и начальной скорости уменьшения электропроводности детектора $\partial\sigma/\partial t$ под влиянием адсорбции радикалов $\cdot C_2H_5$ (*2*) от температуры равномерного нагревания (5 °С/мин).

ными на них алкильными радикалами удалось наблюдать эмиссию многоатомных частиц — алкильных радикалов. Заметим, что и здесь «вспышка» изменения электропроводности детектора (кривая *2*) наблюдается при более низкой температуре, т. е. во времени раньше, чем начинается заметное изменение электропроводности самой селеновой пленки (кривая *1*). Эти наблюдения аналогичны наблюдениям при эмиссии других частиц с разупорядоченных поверхностей твердых тел (например, атомов серебра и молекул сурьмы).

Как и при эмиссии Н-атомов, интенсивность потока свободных радикалов, покидающих поверхность селена в процессе его структурирования, мала и составляет 10^{13}—10^{14} $м^{-2} \cdot с^{-1}$; в существенно большем количестве адсорбированные радикалы под влиянием перестройки поверхности рекомбинируют и покидают ее в виде молекул соответствующих углеводородов, возможно, в колебательно-возбужденном состоянии.

Анализируя приведенный экспериментальный материал, можно прийти к выводу, что упорядочение поверхностных слоев адсорбента с адсорбированными на них частицами (атомы, радикалы, молекулы) или же упорядочение адсорбированных на стабильной поверхности твердого тела слоев адсорбата приводит к эмиссии даже достаточно прочно хемосорбированных частиц, таких, как атомы и радикалы. Причем во всех рассмотренных случаях максимальная интенсивность эмиссии этих частиц приходится на начальный период структурной релаксации. Полученные результаты, по-видимому, означают, что во всех этих случаях имеет место так называемый «размерный» эффект, т. е. частицы эмиттера, проявляющие наибольшую активность в отношении эмиссии атомов или радикалов с их поверхности, обладают некими оптимальными размерами и структурой.

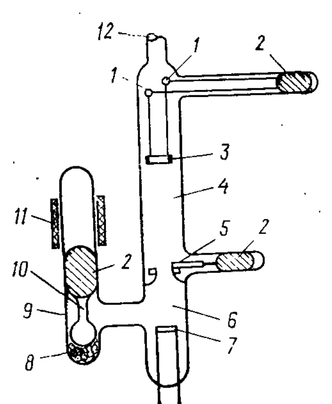
Что касается «судьбы» в этих процессах менее прочно связанных с поверхностью адсорбента частиц, таких, как недиссоциативно-хемосорбированные молекулы, то следует ожидать значительно большей эмиссии их по сравнению с эмиссией хемосорбированных атомных частиц. Больше того, полученные результаты наводят на мысль о возможности образования и эмиссии в газовую фазу колебательно- и даже электронно-воз-

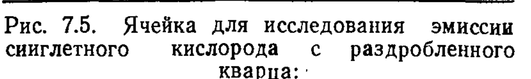
бужденных адсорбированных молекулярных частиц за счет энергии упорядочения поверхностных слоев твердого тела, что в ряде случаев подтверждается опытом.

7.2.4. ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для проверки сделанного предположения об эмиссии возбужденных частиц с метастабильных поверхностей твердого тела в работах [32] проведена серия специальных экспериментов, в результате которых обнаружен интересный эффект — эмиссия синглетного кислорода с поверхности размолотого в кислороде ($P = 13{,}3$ Па) кварца в процессе его прогревания до 400 °С. Эксперименты проводили в реакционной ячейке, показанной на рис. 7.5. В качестве детектора на синглетный кислород применяли [33] пленку оксида цинка, которая оказалась значительно чувствительнее к синглетному кислороду $^1O_2$, чем к обычному триплетному кислороду $^3O_2$, что позволяет в его присутствии обнаруживать и измерять относительную (без калибровки) концентрацию $^1O_2$. Чувствительность восстановленных пленок ZnO к $^1O_2$ имеет порядок 10^{14} $м^{-3}$. Опыты проводили следующим образом. Реакционную ячейку прогревали при температуре 350—400 °С в течение нескольких часов, откачивали до 10^{-7} гПа, затем при комнатной температуре в нее впускали кислород до давления 10 Па. После этого в течение нескольких часов дробили осколки плавленого кварца до мелкого порошка, а затем уже нагревали порошок с заданной скоростью и следили за электропроводностью детектора при открытом затворе.

В результате такого нагревания в среде кислорода наблюдались акцепторные (уменьшение электропроводности) сигналы детектора. После проведения различных испытаний; например действия образующихся частиц на специфический для синглетного кислорода реактив, изучения гетерогенной гибели этих частиц по сравнению с гибелью О-атомов на стенках реакционного сосуда, исследования характера влияния на электропроводность электронного полупроводника, сравнения полученных результатов с результатами аналогичных испы-




Рис. 7.5. Ячейка для исследования эмиссии сииглетного кислорода с раздробленного кварца:

1 — скользящие коитакты; *2* — магнитное устройство; *3* — детектор; *4* — верхняя камера; *5* — стеклянный затвор; *6* — нижняя камера; *7* — пиролнзиая нить; *8* — битый кварц (впоследствии эмиттер); *9* — кварцевая дробилка; *10* — кварцевый пестик; *11* — импульсный электромагнит; *12* — трубка к вакуумной установке.

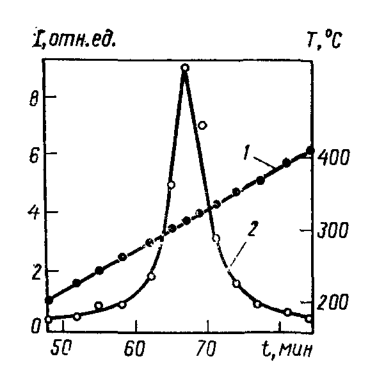


Рис. 7.6. Изменение температуры равномерно нагревающей печи (1) и интенсивности I потока эмитируемых молекул $^1O_2$ со свежеразмолотого кварца (2) во времени.

таний синглетного кислорода, полученного известными методами, и др., пришли к выводу, что в экспериментах с кварцевым порошком образуется именно синглетный кислород.

На рис. 7.6 показана температурная зависимость интенсивности эмиссии молекул $^1O_2$. Восходящая ветвь кривой обусловлена увеличением с ростом температуры скорости упорядочения поверхностных слоев свежеразмолотого кварца (вероятнее всего, отжигом поверхностных структурных дефектов, образованных в результате дробления) и, таким образом, увеличением скорости эмиссии синглетного кислорода. Нисходящая ветвь этой кривой, по всей вероятности, связана с «истощением» в процессе нагревания кварца поверхностных дефектов образца, а следовательно, с уменьшением скорости образования и эмиссии синглетного кислорода. Измерения [34] на ЭПР-спектрометре показали, что с прекращением эмиссии молекул $^1O_2$ исчезает и сигнал ЭПР, связанный с отжигом парамагнитных центров в результате прогревания свежеразмолотого кварца. Отсюда следует, что в процессе прогревания образца свежеразмолотого кварца образование и эмиссия $^1O_2$ обусловлены процессами, связанными с превращениями и исчезновением на поверхности зерен кварца радикалов $SiO_2\cdot$.

На основании приведенных экспериментальных данных можно прийти к выводу, что образование и выброс в газовую фазу синглетного кислорода в этом случае полностью определяется «схлопыванием» поверхностных дефектов, т. е. процессами беспорядок — порядок на поверхности твердого тела. Более того, авторы этих работ показали [34], что в процессе прогревания свежеразмолотого кварца образование $^1O_2$ определяется не только «заготовленными» на поверхности частиц кварца дефектами, но и вследствие их диффузии из объема на поверхность образца. Известно [35], что такими дефектами могут быть, например, напряженные связи Si—O—Si, образующиеся в результате деформации решетки кварца. Полагают, что эти напряженные связи на поверхности деформированного кварца в результате взаимодействия с кислородом образуют радикалы $SiO_2\cdot$, исчезновение которых с поверхности сопровождается эмиссией молекул синглетного кислорода. Детали этого механизма пока что не полностью ясны.

Образование и эмиссию синглетного кислорода удалось также наблюдать [34] при прогревании в кислороде стенок кварцевого сосуда, в котором предварительно проводили несколько вспышек водород-кислородной смеси при малом давлении. Полученный результат означает, что цепные процессы приводят к микроразупорядочению стенок сосуда. «Схлопывание» образующихся дефектов в свою очередь является источником энергии для образования и эмиссии электронно-(колебательно-)возбужденных частиц.

7.2.5. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ ЭМИССИИ

Приведенные примеры по эмиссии адсорбированных атомов, радикалов и возбужденных частиц с разупорядоченных поверхностей твердых тел в процессе их упорядочения убедительно свидетельствуют о большой роли поверхностных структурных превращений в этих процессах.

Встает вопрос об энергетике и возможном механизме эмиссии различных частиц в процессе упорядочения твердого тела. В самом деле, известно [8], что теплота кристаллизации, например, сурьмы из аморфной в серую кристаллическую составляет всего лишь 10,5 кДж/моль. Для поверхностного слоя она даже, возможно, несколько меньше. Из этих данных следует, что с энергетической точки зрения фазовый переход непосредственно не может инициировать эмиссию H-атомов с поверхности сурьмы. Однако хорошо известно [36], что вблизи точек фазового перехода возрастает подвижность атомов, составляющих решетку твердого тела, и наблюдается генерация дефектов в виде вакансий и квазиизолированных поверхностных атомов. Известно [37], например, что определяющую роль в явлении экзоэлектронной эмиссии играет взаимодействие именно этих дефектов, появляющихся при фазовых переходах в эмиттерах. Оказывается, что при взаимодействии таких дефектов, как два квазиизолированных атома серебра, выделяется энергия, равная 130—170 кДж/моль [38], при образовании димера сурьмы — около 300 кДж/моль, а тримера — 550 кДж/моль.

Из расчетных данных [39] следует также, что достаточно большая энергия выделяется и при соединении кластерных частиц. Так, энергия, выделяющаяся при соединении двух четырехатомных кластеров лития с образованием одного восьмиатомного кластера, равна 2,92 эВ. Заметим, что подобная ситуация может реализоваться именно на начальных стадиях упорядочения поверхностных слоев («размерный» эффект). Это может обеспечить с чисто энергетической точки зрения достаточное возбуждение связи частица — поверхность для ее разрыва и эмиссии образующихся свободных частиц с разупорядоченной поверхности твердого тела.

Такова энергетика этих явлений. А каков механизм эмиссии частиц в процессе упорядочения поверхностных слоев? Вы-

делившаяся энергия упорядочения в результате, например, «схлопывания» дефектов или образования малых кластерных частиц может либо локально превратиться в тепло, и тогда эмиссия происходит из горячих точек поверхности (термический механизм эмиссии), либо основным каналом превращения энергии будет образование неравновесных колебательно-возбужденных состояний на поверхности твердого тела и передача этой энергии, например, по индуктивно-резонансному механизму на колебательные моды поверхностных соединений при условии существования резонанса в системе адчастица — твердое тело. Диссоциация этих соединений приведет в основном к рекомбинации образующихся активных частиц (атомов и радикалов) на поверхности твердого тела и вылету в газовый объем молекулярных частиц (частично в возбужденном состоянии), а также в значительно меньшей степени к эмиссии с поверхности твердого тела активных частиц в виде свободных атомов и радикалов, что мы и наблюдали на опыте.

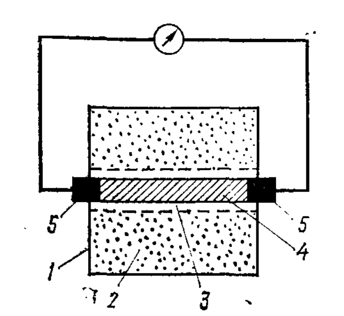
Термический механизм эмиссии менее вероятен, поскольку в этом случае требуется нагрев твердого тела в отдельных активных точках поверхности с большой скоростью [40], что вряд ли возможно при относительно медленной перестройке структуры поверхности, по крайней мере в области умеренных температур.

Второй механизм, как нам представляется, более реален. Так, по теоретическим оценкам [41], время передачи колебательной энергии составляет 10^{-11}—10^{-10} с, а время релаксации колебательного возбуждения на поверхности твердого тела приблизительно равно 10^{-8} с [42], откуда следует, что участие колебательно-возбужденных состояний на поверхности твердого тела в гетерогенных процессах вполне возможно.

7.3. СПИЛЛОВЕР-ЭФФЕКТ

Эмиссия атомов водорода с поверхности металлических частиц активатора, находящихся на носителе (кварц, стекло, силикагель и др.), может происходить не только в газовую фазу, но и на поверхность другого, касающегося с первым (эмиттером), твердого тела. Речь идет о «сползании» активных частиц с поверхности активатора на носитель и растекании их по поверхности носителя (спилловер-эффект). Разными авторами показано, что поверхность инертного носителя приобретает в результате этого явления каталитическую активность в реакциях, например, гидрирования [43], дегидрирования или дейтероводородного обмена [44]. В этих работах различными способами установлено, что присутствие кристалликов активатора (Pd, Pt) на носителе (силикагель, цеолит) делает каталитически активными участки носителя, находящиеся даже на значительном расстоянии от активатора [44].

Замечено также, что при увеличении концентрации активатора (от 0,1 до 1,4% Pt) на носителе каталитический эффект



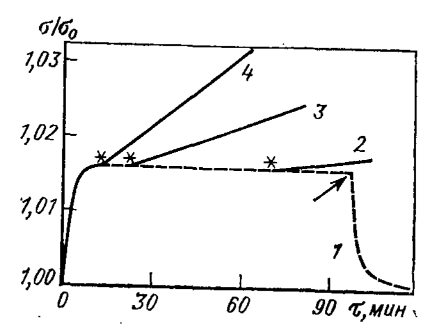


Рис. 7.7. Схема рабочего элемента:

1 — пластина из кварца (сапфира); *2* — агрегированные частицы палладия; *3* — полосы неактивированного палладием кварца (сапфира, ширина 0,03 см); *4* — детектор (пленка ZnO); *5* — платиновые контакты.

Рис. 7.8. Изменение относительной электропроводности σ/σ_0 детектора в процессе пуска и откачки (указано стрелкой) водорода до (*1*) и после (*2—4*) активации подложки палладием при 295 К (*2*); 378 К (*3*); 413 К (*1, 4*) (степень заполнения Pd-атомами $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$; $P_{H_2} = 6{,}7$ Па; звездочки — начало вспышки сигнала детектора).

сначала увеличивается, а затем падает. Это, очевидно, связано с повышенной активностью частиц активатора оптимальных размеров [45]. Кроме того, обнаружен [43] интересный эффект в реакции гидрирования бензола при разбавлении активированного платиной катализатора Pt/Al_2O_3 неактивированным Al_2O_3 — носителем. Оказалось, что при разбавлении катализатора носителем каталитическая активность сначала растет, а затем выходит на плато, что указывает на участие носителя в катализе.

Поскольку спилловер-эффект может проявляться на так называемых нанесенных металлических катализаторах, важных для технологических процессов, то интерес к этому эффекту в последнее время значительно возрос. И все же, несмотря на широкое изучение этого явления, вопрос о его механизме до сих пор остается открытым, что связано в первую очередь с рядом серьезных экспериментальных трудностей в установлении природы и концентрации мигрирующих на носителе активных частиц. В упомянутых работах высказаны различные мнения по поводу природы этих частиц. Предполагают миграцию атомов водорода [46], сольватированных протонов [47], а также H_3-частиц [48] и др. [49].

В работе [50] прямыми опытами доказано существование спилловер-эффекта водорода, определена природа мигрирующих частиц и измерены коэффициенты их поверхностной диффузии на кварце и на монокристалле Al_2O_3 (сапфире) при различных температурах, что позволило рассчитать энергию активации поверхностной диффузии мигрирующих частиц (см. табл. 7.1).

На примере изотопов водорода — протия (H) и дейтерия (D) — показано существование в спилловер-эффекте водорода нормального изотопического эффекта, который выражается соотношением коэффициентов поверхностной диффузии для протия и дейтерия, равным 1,34 и близким к соотношению $\sqrt{m_D/m_H}=1{,}41$ (где m_H и m_D — массы атомов протия и дейтерия). Полученное значение подтверждает атомную природу мигрирующих частиц водорода, если учесть, что энергии активации этих процессов близки.

На рис. 7.7 показана схема чувствительного элемента, с помощью которого были проведены эти эксперименты. Элемент представлял собой кварцевую (сапфировую) пластину, на поверхность которой с помощью маски наносили узкую (1 мм) и тонкую (1 мкм) полоску ZnO с платиновыми контактами (детектор H-атомов) и на некотором расстоянии от нее (0,3—0,6 мм) также с помощью маски наносили активатор — кристаллики палладия, образовавшиеся на поверхности в результате агрегации напыленных с помощью коллимированного (с заданной интенсивностью) пучка атомов палладия. При этом полупроводниковый детектор и непосредственно прилегающие к нему полоски (0,3—0,6 мм) кварца тщательно изолировали маской от попадания на них атомов, что контролировали в процессе распыления палладия по постоянству электропроводности детектора, который, как известно [51], увеличивает свою электропроводность под влиянием адсорбированных атомов палладия.

Опыт показал, что в отсутствие металла-активатора впуск молекулярного водорода в экспериментальную ячейку не приводит к появлению донорного, необратимого при невысоких температурах сигнала детектора, характерного для адсорбции H-атомов. В присутствии активатора такого рода сигналы появляются в виде дополнительной «вспышки» электропроводности пленки не тотчас после впуска молекулярного водорода, а спустя некоторое время (индукционный период τ), равное 10—20 и более минутам в зависимости от температуры опыта (рис. 7.8). С помощью дополнительного детектора на H-атомы, расположенного над активатором в газовой фазе, показано, что спилловер-эффект водорода в выбранных условиях связан с переносом активных частиц не через газовую фазу, а по поверхности твердого тела.

Рассчитанные по температурной зависимости коэффициентов диффузии энергии активации миграции активных частиц по поверхности SiO_2 и Al_2O_3 показаны в табл. 7.1. Все эти данные как будто бы свидетельствуют о том, что в этом эффекте мигрирующими частицами все же являются атомы водорода. Тем не менее для более убедительного доказательства природы этих частиц в спилловере водорода авторы работы [50] провели с соответствующими предосторожностями специальный эксперимент с нанесением H-атомов из газовой фазы на

Таблица 7.1. Коэффициенты и энергии активации поверхностной диффузии атомов протия и дейтерия

Мигрирующая частица	Система	Энергия активации миграции, кДж/моль	Коэффициенты поверхностной диффузии, м²/с
H_a	Pd/SiO_2	18,8	$1{,}35\cdot10^{-11}$
	Pd/Al_2O_3	33,5	$1{,}00\cdot10^{-12}$
D_a	Pd/SiO_2	—	$1{,}00\cdot10^{-11}$
H_v	SiO_2	19,7	$1{,}56\cdot10^{-11}$
D_v	SiO_2	—	$1{,}00\cdot10^{-11}$

Примечание. Индексами *a* и *v* отмечены соответственно атомы с активатора и из газовой фазы.

поверхность чувствительного элемента, не активированного частицами металла. В этих экспериментах удалось показать, как и в опытах с активатором, что донорный сигнал появляется на детекторе с запозданием за счет диффузии адсорбированных H-атомов по поверхности полоски кварца к детектору. Получены такие же значения коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии, как и в опытах с активатором (см. табл. 7.1).

Полученные данные достаточно убедительно подтверждают вывод о том, что мигрирующими частицами в случае спилловер-эффекта водорода является атомный водород.

Опыты с различными поверхностными концентрациями напыленного активатора (Pd, Pt) показали, что наибольшей активностью в спилловере водорода обладают малые частицы (кластеры) металла-активатора, т. е. и в этом случае наблюдается «размерный» эффект. В этих работах с помощью полупроводникового метода удалось также обнаружить спилловер-эффект в системе кислород на кварце, активированном микрокристалликами серебра [52].

Для объяснения экспериментальных результатов этих работ можно предположить [50], что перенос H-атомов, а также частиц кислорода с металла-активатора на поверхность носителя происходит под влиянием ряда причин. Во-первых, энергии релаксации метастабильной структуры малых агрегатов активатора, возбуждение которых в метастабильное состояние обусловлено теплотой диссоциативной хемосорбции молекул водорода (кислорода) на поверхности этих агрегатов. Эта энергия релаксации, как и в случае выше рассмотренных примеров эмиссии H-атомов с разупорядоченных структур сурьмы, палладия и платины, может вызвать образование колебательно-возбужденных состояний атомов на поверхности малых частиц активатора и тем самым способствовать переносу хемосорбированных H-атомов с активатора на поверхность носителя. Указанному переносу может содействовать

также термодинамически выгодное соотношение теплот адсорбции Н-атомов на малых частицах активатора и на носителе (вторая причина), которое реализуется тотчас (после впуска в систему водорода) для степеней заполнения хемосорбированными Н-атомами поверхностей активатора и носителя, близких к 1 и 0 соответственно. Максимальные значения теплоты адсорбции водорода на палладии и кварце составляют 250 и 104 кДж/моль [53].

В этих условиях по мере перетекания Н-атомов с активатора на носитель в присутствии молекулярного водорода заполнение поверхностей хемосорбированными Н-атомами активатора практически не будет изменяться, а заполнение носителя увеличиваться, если вследствие диффузии отток их от зерен активатора по поверхности носителя невелик (зависит от температуры опыта). В этом случае со временем спилловер водорода должен уменьшаться, что и наблюдается на опыте (нестационарный спилловер-эффект). В условиях гетерогенной реакции, когда Н-атомы на носителе участвуют в ней, начальные значения заполнений могут поддерживаться постоянными длительное время (стационарный спилловер-эффект), что представляется интересным для понимания механизма стационарных гетерогенных каталитических процессов.

Перенос активных частиц с активатора на носитель в приконтактной области, кроме того, может быть облегчен сильным взаимодействием активатора с носителем (третья причина), в частности контактным электрическим полем соответствующего направления, если хемосорбированная частица водорода (кислорода) находится на поверхности активатора в заряженной форме, что вполне вероятно и подтверждено экспериментом [53]. Величина и направление электрического поля в контакте активатор — носитель определяются разностью работ выхода, составляющих катализатор компонентов.

7.4. АДСОРБЦИЯ ПРОСТЫХ ГАЗОВ НА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Исследование адсорбции и десорбции в нестационарных условиях в ряде случаев может дать значительно большую информацию, чем можно получить при исследовании в стационарном режиме. Достаточно убедительным подтверждением тому является метод вспышки (флеш-десорбции) [54], заключающийся в том, что в опыте определяют количество десорбирующихся газов в момент очень быстрого нагревания адсорбента, который чаще всего представляет собой металлическую нить или ленту, разогреваемую электрическим током до необходимой температуры с нужной скоростью. С помощью полученной таким образом информации можно определить различные формы адсорбированных частиц, энергии их взаимодействия с поверхностью и др. При этом предполагается, что структура адсорбента в течение всего опыта остается без изменения.

В этом разделе, как и в предыдущих, речь пойдет о другом (также в нестационарных условиях) методе исследования, в котором, однако, поверхность адсорбента не является стабильной, а, напротив, при прочих равных условиях изменяется в течение всего опыта.

Предложенный подход к исследованию нестационарных гетерогенных процессов, впервые осуществленный в экспериментах по эмиссии частиц с метастабильных поверхностей твердых тел, оказался весьма плодотворным и при изучении адсорбции простых газов в процессе структурной релаксации поверхностных слоев адсорбента.

Он позволяет изучить в динамике адсорбционную способность к тому или иному адсорбату (например, H_2, O_2 и др.) различных поверхностных форм (атомы, кластеры, кристаллики), например металлического активатора на стабильном носителе. Эти формы, сменяя друг друга, появляются и исчезают на поверхности носителя в течение опыта, что позволяет по «вспышке» адсорбции зарегистрировать наиболее активные из них. Предложенный метод в равной мере может быть успешно применен и к исследованию катализа, а также фотокатализа на металлических нанесенных катализаторах для выявления роли в этих процессах динамики перестройки частиц активатора, их размеров и особенностей взаимосвязи с носителем.

Соответствующая постановка адсорбционного эксперимента впервые осуществлена в работе [55] по адсорбции кислорода на адсорбентах: серебро на золоте, золото на золоте и серебро на серебре. Основная цель работы заключалась в том, чтобы на примере хорошо изученных систем проследить за особенностями адсорбции в условиях поверхностной агрегации атомов металла-активатора и выявить наиболее активные поверхностные образования.

Для измерения адсорбции в таких условиях необходимо располагать малоинерционным чувствительным датчиком. Для этой цели оказалось удобным использовать метод пьезорезонансного кварцевого микровзвешивания. Опыт состоял в том, что на золотой электрод чувствительного элемента весов напылялось серебро в количестве $(1—6) \cdot 10^{17}$ м$^{-2}$ видимой поверхности. Коэффициент шероховатости пленки золота в этих опытах был равен 6. Затем в реакционную ячейку впускали кислород и регистрировали показание весов.

В результате проведенных экспериментов выяснилось, что для адсорбции кислорода на свеженапыленном на золото серебре характерны следующие интересные особенности.

1. Наличие периода индукции, заключающегося в отсутствии адсорбции в течение некоторого времени $\tau_{инд}$ после впуска кислорода в реакционный сосуд тотчас после напыления металла. Установлено, что чем больше время $t_в$ выжидания пе-

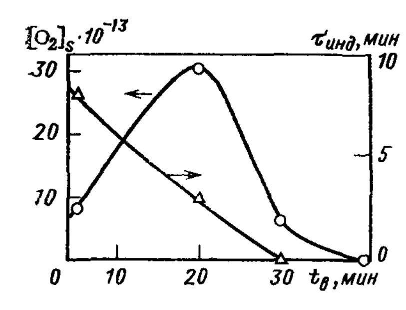


Рис. 7.9. Зависимости адсорбции молекул кислорода и времени индукции от времени выжидания.

ред впуском кислорода, тем меньше время индукции.

2. Экстремальная зависимость количества адсорбированного кислорода от количества адсорбированного серебра в пределах монослоя. Из экспериментов выяснилось также, что распределение серебра по поверхности золота островковое (установлено методом Оже-спектроскопии путем сканирования по поверхности адсорбента).

Оказалось, что с повышением температуры адсорбента индукционный период уменьшается. На рис. 7.9 показаны результаты этих опытов. На оси абсцисс отложено время выжидания, т. е. время между окончанием напыления серебра на золото и впуском кислорода в реакционный сосуд. На осях ординат слева отложено количество адсорбированного кислорода в молекулах на 1 см² видимой поверхности, справа — время индукции. Время выжидания, по сути дела, является временем структурирования напыленного слоя серебра в вакууме до впуска в ячейку кислорода. Кривая адсорбции проходит через максимум, т. е. адсорбция максимальна тогда, когда на поверхности золота в процессе роста частиц серебра образуются агрегаты серебра некоторых оптимальных размеров, являющиеся наиболее активными центрами адсорбции кислорода. В ходе опыта эти агрегаты (кластеры) серебра продолжают расти, теряя таким образом свою адсорбционную активность, что обусловливает спад адсорбционной способности. Заметим, что при заданной постоянной массе распыленного металла изменение суммарной поверхности частиц металла в процессе их укрупнения от атомных размеров до кристалликов не может объяснить ни полученную зависимость, ни явление индукции. Несомненно, что в этих экспериментах не достает данных о динамике изменения поверхности. В процессе кластерообразования, как предполагается в [55], реализуются, по-видимому, оптимальные структуры и размер частиц, обеспечивающие максимальную адсорбцию, что и объясняет экстремальный вид адсорбционной кривой.

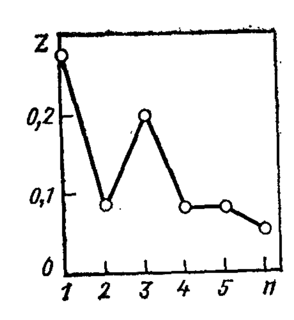
Кривая $\tau_{инд}$—$t_в$ демонстрирует уменьшение времени индукции с приближением к моменту образования наиболее адсорбционно-активных по отношению к кислороду кластеров. На основании полученных данных также можно прийти к выводу о наличии некоего размерного эффекта, заключающегося в том, что активными адсорбционными центрами в рассмотренной модельной системе являются кластерные частицы серебра, обладающие определенными оптимальными размерами, величину которых пока не удалось измерить.

Аналогичные результаты получены и для адсорбции кислорода на свеженапыленных слоях золота на массивном золоте, на котором при комнатной температуре, как известно, адсорбция молекулярного кислорода не наблюдается. Эти данные никак нельзя связать с изменением поверхности частиц золота. Не менее интересны данные, обнаруженные и в опытах по адсорбции кислорода на свеженапыленных слоях серебра на массивном серебре. В этом случае также наблюдалась «вспышка» адсорбции кислорода в процессе образования и роста агрегатов напыленных металлов на фоне полного отсутствия или слабой адсорбции кислорода на массивных стабильных подложках золота и серебра.

Приведенные выше результаты по эмиссии атомов и радикалов, а также по адсорбции молекулярного кислорода в динамических условиях в процессе упорядочения свеженапыленных адсорбентов и не менее интересные данные по спилловеру водорода объясняются общей особенностью, заключающейся, по-видимому, в особых свойствах малых агрегатов (кластеров) металлов*, состоящих, вероятно, из нескольких атомов. Эти свойства могут быть связаны с особенностями как структурных, так и электрофизических параметров частиц активатора на поверхности носителя. Речь идет здесь о так называемом «сильном» взаимодействии частиц металла с носителем.

Роль контактных электрических полей, возникающих между металлическими зернами активатора и носителя в нанесенных металлических катализаторах в гетерогенных процессах, экспериментально впервые показана [56] на примере адсорбции молекулярного водорода. На каталитическую активность нанесенных катализаторов влияет как природа активатора, так и природа носителя [57]. Результаты исследований [58] показали, что кристаллики активатора (Pt, Pd, Ni), оказавшись на поверхности полупроводникового оксида, изменяют его электронную структуру, о чем можно легко судить по изменению электропроводности и работы выхода электрона этого оксида (например, ZnO, TiO_2 и др.), изготовленного в виде тонкой (<1 мкм) спеченной пленки. Изменение электропроводности оксидной пленки обусловлено контактными явлениями на границе раздела микрокристалликов с носителем. Направление электронных переходов и значение перераспределенного заряда определяются соотношением работ выхода электронов компонентов пары металл — оксид. Заметим, однако, что свойства малых агрегатов, состоящих всего лишь из нескольких атомов металлов, значительно отличаются от свойств более круп-

* Адсорбированные на малых частицах металлов молекулы обладают аномальными оптическими свойствами (поглощение света, гигантское комбинационное рассеяние, люминесценция).



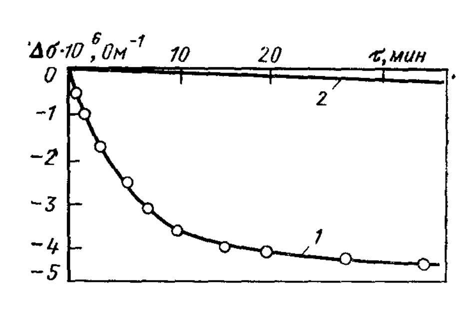


Рис. 7.10. Зависимость рассчитанного среднего заряда Z (в электронах) одного атома серебра от числа атомов n в агрегате для системы серебро — графит [60].

Рис. 7.11. Изменение электропроводности пленки ZnO, активированной золотом, при адсорбции водорода (комнатная температура):
1 — золото нанесено в виде малых агрегатов; *2* — в виде островков.

ных скоплений атомов. Полагают [59], что для таких агрегатов теория объемного заряда на поверхности раздела металл — полупроводник неприменима. В этом случае правильнее применять локальный подход. Действительно, если агрегат состоит, например, из трех-четырех атомов, то перенос даже одного электрона к носителю уже оказывает существенное влияние на электрические свойства агрегата.

Из рис. 7.10 видно, что для системы серебро — графит степень переноса заряда значительна только при небольших размерах агрегата. Так, исследования методом ЭПР катализатора Pt — углерод свидетельствуют о частичном переносе электронов между металлом и носителем от платины к углероду [61]. Согласно расчетам [62], электрическая поляризуемость малых металлических частиц должна значительно увеличиваться по сравнению с поляризуемостью массивного металла.

Что же касается существования малых агрегатов металлических частиц, то это строго доказано для так называемых кластерных соединений [63]. Почти все кластерные соединения, содержащие не более четырех металлических атомов, имеют для каждого атома металла 18-электронную конфигурацию инертного газа. Кластерные соединения, включающие более шести атомов металла, встречаются редко. Молекулы кластерных соединений непрочны, что позволяет использовать их как исходные вещества для получения дисперсных нанесенных металлических катализаторов, содержащих малые частицы активатора определенных размеров [64].

Все сказанное означает, что особенности такого рода систем должны значительным образом сказаться на адсорбции и катализе. И наоборот, адсорбция различных газов, воздействуя различным образом на компоненты пары металл — носитель, должна смещать электронное равновесие в ту или иную

сторону в зависимости от адсорбционной способности этих компонентов.

Опыты [56] показали, что адсорбция молекулярного водорода при комнатной температуре на оксидах металлов (например, ZnO, TiO_2), активированных Ni, Pd, Au, по сравнению с неактивированными оксидами существенно изменяет их электропроводность благодаря изменению в них концентрации электронов проводимости, что обусловлено различным влиянием адсорбции газов на электрические параметры активатора и носителя, в частности на работу выхода электронов. На рис. 7.11 (кривая *1*) показано изменение электропроводности пленки оксида цинка, активированного золотом в виде микрокристалликов и в виде островков заметных размеров. В первом случае электропроводность пленки изменяется значительно больше, чем во втором (кривая *2*), что связано с особенностями электрических свойств малых частиц металла.

Из литературных источников известно, что молекулярный водород на золоте не адсорбируется, а на оксиде цинка при комнатной температуре адсорбция хотя и незначительна, но заметно уменьшает работу выхода электрона оксида. Это, естественно, должно привести к переходу носителей тока (электронов) из пленки ZnO к частицам активатора, а следовательно, уменьшить ее электропроводность при адсорбции водорода на такой системе, что подтверждается опытом.

Таким образом, наблюдаемое влияние водорода на электропроводность и работу выхода электрона системы полупроводниковый оксид — активатор обусловлено контактными явлениями и различной адсорбционной способностью активатора и носителя. Аналогичное влияние адсорбции водорода на систему Pd/ZnO наблюдали в [56], в которой показано, что при адсорбции водорода на такой системе даже при комнатной температуре электропроводность активированной палладием пленки ZnO не уменьшается, как в случае активатора золота, а, напротив, увеличивается. Это увеличение связано с преимущественной адсорбцией водорода не на носителе, а на активаторе — палладии — и, следовательно, с заметно большим уменьшением работы выхода электрона палладия по сравнению с таковой для оксида цинка. Пары ртути подавляют [56] обнаруженные эффекты подобно тому, как это имеет место в случае ингибирования парами ртути каталитических реакций гидрирования на такого рода катализаторах.

Резюмируя приведенные данные, можно прийти к выводу, что в нанесенных катализаторах между составляющими их компонентами (активатор и носитель) существует тесная и постоянная взаимосвязь, обусловленная в соответствии с теорией контактных явлений электронными переходами между этими компонентами, причем интенсивность и направление этих переходов определяются природой составляющих катализатор компонентов, а также природой окружающей реакционной сре-

ды (состав и концентрация реагентов, температура), от которой зависит адсорбция реагентов и продуктов реакции*.

Электростатические поля в системах активатор — носитель могут повлиять на адсорбцию не только вследствие изменения концентрации электронного газа в подложке — полупроводнике (коллективные свойства), но и в результате поляризации связей адсорбированных частиц контактными полями (локальные свойства) [57]. Действительно, перераспределение заряда в таких системах приводит к тому, что в области контакта микрокристалликов металла-активатора с поверхностью оксида-носителя возникают электрические поля напряженностью около 10^9—10^{10} эВ/м [65]. Наличие таких полей не может, очевидно, не отразиться на поляризации связей адсорбированных частиц, а следовательно, и на прочности связи этих частиц с поверхностью, т. е. на адсорбционной способности активированных адсорбентов. Возникает вопрос: каким образом контактное электрическое поле может повлиять на адсорбционные свойства системы оксид — металл (активатор)?

Всякая частица, попадая в электрическое поле контакта, будет поляризована и соответствующим образом ориентирована. Дипольный момент такой частицы возрастает пропорционально напряженности поля. В поляризованных молекулярных частицах внутримолекулярные связи удлиняются, т. е. адсорбированные частицы деформируются полем, что приводит к изменению энергии связей. Такие поляризованные полем молекулы, вероятно, должны адсорбироваться совсем иначе, чем недеформированные. Их энергия связи с адсорбентом может возрасти, например, за счет диполь-ионного и диполь-дипольного взаимодействия с заряженными компонентами промотированного адсорбента, что может служить одной из причин увеличения адсорбционной способности системы оксид — металл (активатор).

В работе [65] методом тритиевой авторадиографии [66] показано, что под влиянием микрокристалликов золота, нанесенных на пленку оксида, адсорбционная способность, например, оксида цинка, в отношении водорода увеличивается в 9 раз, а оксида алюминия — в 1,6 раза. Полученные результаты нетривиальны, поскольку золото при комнатной температуре молекулярный водород не адсорбирует. Кроме того, они доказывают, что в нанесенных катализаторах контактные явления изменяют не только электрофизические, но и адсорбционные свойства подложки в малых областях поверхности, прилегающих к микрокристалликам, как показано тритьевой авторадиографией на примере адсорбции трития [65]. Какова роль поверхностных процессов порядок — беспорядок в гетерогенных каталитических реакциях? Из изложенного выше экспериментального материала по эмиссии и адсорбции частиц на метастабильных поверхностях с несомненностью следует, что при упорядочении поверхностных слоев твердых тел выделяется достаточное количество энергии для образования возбужденных частиц или же разрыва химической связи частица — поверхность и их эмиссии в газовый объем. Нестационарность этих процессов обусловливает продуцирование активных частиц в значительно больших концентрациях, чем их равновесные значения, рассчитанные из термодинамических данных.

* Шваб (**Schwab I. M.** — Surface Sci., 1969, v. 13, p. 198), показал влияние этих эффектов на каталитическую активность систем активатор — полупроводник.

Доказательством существования обнаруженных явлений в обычных гетерогенных каталитических реакциях служит гетерогенный каталитический окислительный процесс с участием электронно-возбужденного (синглетного) кислорода.

7.5. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАФТАЛИНА

Реакция каталитического окисления нафталина достаточно хорошо изучена [67] в связи с решением важной задачи химической промышленности — получением фталевого ангидрида. В качестве основного компонента катализаторов этих процессов используется оксид ванадия (V). Избирательная каталитическая активность этого оксида в реакциях мягкого окисления в значительной мере зависит от содержания в нем восстановленных форм, например оксида ванадия (IV) [67] и других примесей.

Интересно отметить, что для глубокого (до CO_2 и H_2O) окисления толуола, бензола и нафталина наиболее активными катализаторами оказались оксиды Ni, Co, Cr и др.; V_2O_5 занимает в этом ряду последнее место. Катализаторы, мало активные в реакции глубокого окисления углеводородов (V_2O_5, WO_3, MoO_3), показали высокую селективность и каталитическую активность в реакциях мягкого окисления, например, нафталина до фталевого ангидрида, бензола до малеинового ангидрида, толуола до бензальдегида. И наоборот, активные катализаторы глубокого окисления углеводородов, такие, как Co_3O_4 и MnO_2, оказались малоактивными для мягкого окисления [68].

В реакции мягкого окисления нафталина нельзя пренебречь образованием нафтахинона ($C_{10}H_6O_2$) и малеинового ангидрида ($C_4H_2O_3$), несмотря на достаточно высокий выход фталевого ангидрида ($C_8H_4O_3$), образующегося по схеме [67]:

$$C_{10}H_8 - \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{v_4} C_{10}H_6O_2 \xrightarrow{v_5} \\ \qquad\qquad \downarrow \quad \xrightarrow[v_2]{v_6} \\ \xrightarrow[v_1]{} C_8H_4O_3 \xrightarrow[v_3]{} \end{array} \right\} CO,\ CO_2,\ C_4H_2O_3 \qquad (2)$$

где v_i — скорость соответствующей реакции.

Выход фталевого ангидрида на общепринятом промышленном катализаторе ($V_2O_5—K_2SO_4/SiO_2$) при оптимальных условиях составляет около 85%, нафтахинона 2—5%. При малых степенях превращения образуется 50% фталевого ангидрида и 50% нафтахинона ($v_1/v_4=1$, в то время как значение v_2/v_1 очень мало). Поскольку эти соотношения не изменяются с изменением температуры, предполагается, что реакции, протекающие со скоростями v_1, v_2, v_4, должны иметь очень близкие энергии активации на этом катализаторе [67].

Катализаторы на основе оксидов ванадия, содержащие один или несколько промоторов (MoO_3, WO_3, Cr_2O_3), приближают выход фталевого ангидрида к 90% и иногда оказываются более эффективными, чем чистый V_2O_5. Чистый MoO_3 и промотированные катализаторы на основе оксида молибдена оказываются менее эффективными (выше 50%) [67]. Ванадиевые катализаторы с успехом применяются также для превращения антрацена в антрахинон с выходом 85—95% [67] и бензола в малеиновый ангидрид [68].

Полагают, что продукты каталитического окисления ароматических колец, по всей вероятности, образуются присоединением кислорода к сопряженной системе, а не замещением. Так, в случае 1,4-присоединения к бензольному ядру образуется хиноидная система.

Все, что в этом параграфе излагалось, казалось бы, не имеет отношения к теме настоящего обзора, если бы не результаты работы [69], в которой впервые обнаружено интересное и важное для понимания механизма каталитического окисления углеводородов явление. Суть его заключается в том, что при нагревании в вакууме V_2O_5 (то же обнаружено и для MoO_3) при 400—500 °C наряду с обычным кислородом наблюдается выделение синглетного кислорода. По мере разложения оксида концентрация выделяющегося синглетного кислорода уменьшается.

Нагревание этого оксида в атмосфере кислорода сопровождается длительным выделением активного кислорода, что связано, очевидно, с окислительно-восстановительными процессами, обусловливающими стационарность состава оксидного катализатора при заданной температуре в соответствии с реакциями [69]

$$V_2O_5 \longrightarrow V_2O_4 + O_2 + O_2^* \quad (3а)$$

$$V_2O_4 + O_2 \longrightarrow V_2O_5 \quad (3б)$$

(звездочкой помечено электронно-возбужденное состояние кислорода). Выделяющийся по реакции (3а) синглетный кислород в отсутствие подходящего восстановителя (например, углеводорода), конечно, может также участвовать в реакции (3б),

но в значительно меньшей степени, чем обычный кислород из-за большой разницы в концентрациях этих форм кислорода, по крайней мере в газовой фазе. Что же касается соотношения поверхностных концентраций этих частиц, то по имеющимся данным судить об этом нельзя.

В связи с полученными в [69] данными и сделанными выводами встает вопрос об участии синглетного кислорода в каталитических окислительных реакциях на V_2O_5 и ему подобных (MoO_3, WO_3) катализаторах и о механизме этих реакций, учитывающем элементарные стадии зарождения возбужденных частиц, а также энергетику этих стадий. Другим важным вопросом является степень и специфика (избирательность) участия синглетного кислорода в этих процессах наряду с обычным кислородом.

Известно [70], что синглетный кислород ($^1\Delta_g$ — энергия возбуждения 96,7 кДж/моль, излучательное время жизни 45 мин и $^1\Sigma_g^+$ — энергия возбуждения 155 кДж/моль, излучательное время жизни 7 с) является хорошим специфическим окислителем. Так, гомогенные реакции ациклических или циклических сопряженных диенов с $^1O_2$ приводят к образованию эндопероксидов, т. е. к 1,4-циклоприсоединению молекул кислорода. При облучении светом в области поглощения углеводорода в присутствии кислорода полиядерные ароматические углеводороды (особенно антрацены и нафталины) образуют трансаннулярные пероксиды [71]. Исследование механизма этого процесса показало [72], что молекула углеводорода в триплетном возбужденном состоянии передает энергию триплетной молекуле кислорода, переводя ее в состояние $^1\Delta_g$ (триплет-триплетный перенос энергии). Образовавшийся $^1O_2$ присоединяется термически к углеводороду, находящемуся в основном состоянии. В общем виде это можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{lll} {}^1A_2^0 \xrightarrow{h\nu} {}^1A_2^* \longrightarrow {}^3A_2^* & \text{(возбуждение молекулы углеводорода)} & \\ {}^3A_2^* + {}^3O_2^0 \longrightarrow {}^1A_2^0 + {}^1O_2^* & \text{(триплет-триплетный перенос энергии)} & (4) \\ {}^1A_2^0 + {}^1O_2^* \longrightarrow (A_2O_2) & \text{(окисление молекулы углеводорода)} & \end{array}$$

где A_2 — молекула углеводорода; индексы 1 и 3 соответствуют синглетному и триплетному состоянию молекул; а индексы 0 и * обозначают основное и возбужденное состояния.

Таким образом, образование эндопероксидов ароматических соединений как раз и является специфической гомогенной реакцией синглетного кислорода с углеводородами.

Опыты [73] по фотоокислению паров нафталина в атмосфере кислорода показали, что в этом процессе образуется нафтохинон. В отсутствие света, т. е. без синглетного кислорода, не наблюдается окисления нафталина. Следовательно, гомогенное окисление нафталина синглетным кислородом (при малых

концентрациях углеводорода) приводит к образованию нафтохинона по реакции:

Сопоставляя схему (4) со схемой (1), можно предположить, что каталитическое гетерогенное окисление нафталина через нафтохинон (промежуточное вещество) во фталевый ангидрид протекает также с участием синглетного кислорода, образующегося, как известно [69], на ванадиевом катализаторе.

Прямым доказательством сделанного предположения об участии синглетного кислорода в гетерогенных каталитических реакциях являются результаты, полученные в [73], где в качестве катализатора использовали свежеразмолотый плавленый кварц. Неразмолотый плавленый кварц совершенно неактивен в окислении нафталина, так же как неактивен он при прогревании в кислороде и в отношении эмиссии синглетного кислорода. Свежеразмолотый плавленый кварц, напротив, при прогревании в кислороде активен в отношении выделения синглетного кислорода (см. разд. 7.2.4) и окисления нафталина до фталевого ангидрида [73]. Что касается образования нафтахинона, то замечены были только следы. В этой работе показано, что между интенсивностью эмиссии $^1O_2$ и скоростью образования фталевого ангидрида существует симбатность. После отжига порошка свежеразмолотого кварца при температуре 600 °С вследствие исчезновения с поверхности зерен кварца дефектов — активных центров образования синглетного кислорода — затухает эмиссионная и каталитическая активность этого катализатора.

В заключение сопоставим два эмиттера синглетного кислорода в гетерогенных процессах — порошок свежеразмолотого кварца и оксид ванадия (V). В первом случае образование синглетного кислорода протекает в присутствии кислорода за счет энергии гибели («схлопывания») дефектов на поверхности кварца, приводящей к вспышке выделения $^1O_2$, а во втором случае — за счет энергии окислительно-восстановительного процесса (см. схему 2), сопровождающегося обратимыми структурно-химическими превращениями.

Таким образом, поверхностные процессы порядок — беспорядок и структурно-химические превращения твердых тел, протекающие в приповерхностных слоях, могут играть важную роль в нестационарных окислительных гетерогенных каталитических реакциях как дополнительный источник аккумулированной энергии экзотермической реакции.

Является ли реакция окисления нафталина чисто гетерогенной или же гетерогенно-гомогенной, экспериментально пока не установлено. Из приведенных данных, однако, следует, что эта реакция может протекать и гомогенно в результате высокой и избирательной активности синглетного кислорода в этом процессе. По всей вероятности, при не слишком больших концентрациях нафталина эта реакция частично протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, т. е. образующийся на поверхности оксидного катализатора синглетный кислород десорбируется в газовую фазу и, по-видимому, может принимать активное участие в гомогенном окислительном процессе в пространстве, прилегающем к поверхности катализатора [73].

7.6. ЛИТЕРАТУРА

1. **Хансен Р., Гарднер Н.** — В кн.: Экспериментальные методы исследования катализа. Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М., Мир, 1972, с. 173—218.
2. **Ван Оостром А.** — В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. Пер. с англ./Под ред. В. Б. Сандомирского, А. Г. Жданa. М., Мир, 1977, с. 40—66.
3. **Боресков Г. К.** — Кинетика и катализ, 1971, т. 13, № 3, с. 543—548.
4. **Мясников И. А. и др.** — В кн.: V Советско-Японский семинар по катализу. Ташкент, ФАН, 1979, с. 268—274.
5. **Панченков Г. М., Лебедев В. П.** — В кн.: Химическая кинетика и катализ. М., Изд-во МГУ, 1961, с. 442—446.
6. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Т. 17/Под ред. О. В. Крылова, М. Д. Шибанова. М., Наука, 1978, с. 250.
7. **May I. W.** — Advances in Catalysis, 1970, v. 21, p. 151—160.
8. **Завьялов С. А.** Канд. дисс. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979, с. 114.
9. **Мясников И. А.** — В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках/Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., Мир, 1969, с. 110—132; Вестник АН СССР, 1973, № 8, с. 40—49.
10. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Гутман Э. Е.** — ДАН СССР, 1977, т. 326, № 2, с. 375—378.
11. **Векшинский С. А.** — ЖТФ, 1940, т. 10, № 17, с. 1—4.
12. **Губанов А. И., Дунаевский С. М.** — Там же, 1978, т. 48, № 12, с. 2583—2589.
13. **Мясников И. А.** — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 1, с. 19—31.
14. **Поспелова И. Н., Мясников И. А.** — Зав. лаб., 1971, № 10, с. 1202—1205.
15. **Поспелова И. Н., Мясников И. А.** — ДАН СССР, 1970, т. 190, № 2, с. 390—394.
16. **Brennen W., Mcintyze P.** — Chem. Phys. Lett., 1982, v. 90, N 6, p. 457—460.
17. **Лобашина Н. Е., Саввин Н. Н., Мясников И. А.** — ДАН СССР, 1983, т. 268, № 6, с. 1434—1437.
18. **Жермен Ж.** Гетерогенный катализ. Пер. с фр./Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., Издатинлит, 1961. 258 с.
19. **Whyte T. E.** — Catal. Rev., 1973, v. 8, N 1, p. 117—134.
20. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Гутман Э. Е., Рыльцев Н. В.** — ЖФХ, 1980, т. 54, № 2, с. 516—517.
21. **Малов В. В.** Пьезорезонансный датчик. М., Энергия, 1978. 191 с.
22. **Рид С.** Электронно-зондовый микроанализ. Пер. с англ./Под ред. А. И. Козленкова. М., Мир, 1949, с. 300.
23. **Иванов Г. А.** — Зав. лаб., 1972, т. 38, с. 693—699.
24. **Кашин А. В., Гутман Э. Е., Фрейеров Е. О., Мясников И. А.** —

ЖФХ, 1984, т. 58, № 1, с. 266—267.

25. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Гутман Э. Е., Рыльцев Н. В.** — Там же, 1980, т. 54, № 2, с. 516.

26. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Гутман Э. Е.** — Там же, 1980, т. 54, № 3, с. 788—789.

27. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Гутман Э. Е.** — Там же, 1979, т. 53, № 5, с. 1303—1304.

28. **Черкасов Ю. А., Захарова Н. Б.** — Усп. хим., 1977, т. 46, № 6, с. 2240—2260.

29. **Мясников И. А., Большун Е. В., Гутман Э. Е.** — Кинетика и катализ, 1963, т. 4, вып. 6, с. 867—877.

30. **Мясников И. А., Большун Е. В.** — Там же, 1965, т. 4, вып. 6, с. 997—1002.

31. **Мясников И. А., Поспелова И. Н.** — ЖФХ, 1967, т. 41, № 5, с. 1028—1034.

32. **Завьялов С. А., Мясников И. А.** — Там же, 1982, т. 56, № 10, с. 2616—2617.

33. **Завьялов С. А., Мясников И. А.** — ДАН СССР, 1981, т. 257, № 2, с. 392—396.

34. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Карманова Е. В.** — ЖХФ, 1984, № 2, с. 297—298.

35. **Радциг В. А.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 2, с. 448—463.

36. **Крегер Ф.** Химия несовершенного кристалла. М., Мир, 1969. 654 с.

37. **Дехтяр Ю. Д., Сагалович Г. Л.** — Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 3, № 10, с. 444.

38. **Poppa H.** — J. Appl. Phys., 1967, v. 38, N 10, p. 3833—3836.

39. **Fripiat I. G., Chow K. T., Bondart M., Diamond I. B., Johnson K. H.** — J. Mol. Cat., 1975, v. 1, N 59.

40. **Григорьев Д. Н., Мунблит В. Я., Казанский В. Б.** — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 412—415.

41. **Степанов Б. Е., Тапилин В. М.** Математические проблемы в химии. Ч. 2. Новосибирск, 1975. 252 с.

42. **Вруиов П. В., Тимашев С. Ф.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 6, с. 1444—1450.

43. **Antonucei P., Nguyen van Truong, Giocdano N., Maggioni R.** — J. Catal., 1982, v. 75, N 2, p. 140—150.

44. **Dmitriev R. V., Steinberg K. H., Detjuk A. H., Hofmann F., Bremer H., Minachev Kh.** — Ibid., 1980, v. 65, N 1, p. 105—109.

45. **Лунин В. В., Асхабова Х. Н., Романовский Б. В.** — ДАН СССР, 1980, т. 250, № 4, с. 896—898.

46. **Kramer R., Andre M.** — J. Catal., 1979, v. 58, N 2, p. 287—295.

47. **Boudart M., Levy R. V.** — Ibid., 1974, v. 32, N 2, p. 304—314.

48. **Bianchi D., Lacroix M., Pajonk G. M., Teichner S. J.** — Ibid., 1981, v. 68, N 2, p. 411—418.

49. **Dowden D. A.** — Ibid., 1980, v. 3, p. 136—168.

50. **Лобашина Н. Е., Саввин Н. Н., Мясников И. А.** — ДАН СССР, 1983, т. 268, № 6, с. 1434—1437.

51. **Мясников И. А., Большун Е. В., Райда В. С.** — ЖФХ, 1973, т. 47, № 9, с. 2349—2353.

52. **Залозных В. М., Мясников И. А., Саввин Н. Н.** — ДАН СССР, 1985, № 2.

53. **Лобашина Н. Е.** Канд. дисс. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1984, с. 120.

54. **Эрлих Г.** — В кн.: Физико-химия гетерогенного катализа. Пер. с англ./Под ред. А. А. Баландина. М., Мир, 1967, с. 104—284.

55. **Кашин А. В., Гутман Э. Е., Мясников И. А.** — ЖФХ, 1984, т. 58, № 6, с. 1572—1573.

56. **Милосердов И. В., Мясников И. А.** — ДАН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1352—1355.

57. **Taylor W. F., Sinfelt I. H., Iates D. I.** — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3857—3864.

58. **Милосердов И. В., Мясников И. А.** — ЖФХ, 1976, т. 53, № 9, с. 2330—2332.

59. **Андерсон Дж.** — В кн.: Структура металлических катализаторов. Пер. с англ./Под ред. Г. К. Борескова. М., Мир, 1978, с. 251—293.

60. **Baetzold R. C.** — Surface Sci., 1972, v. 36, p. 123—140.

61. **Nicolau C., Tom G., Pobichka E.** — Trans. Farad. Soc., 1959, v. 55, p. 1430—1434.

62. **Baetzold R. C.** — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4363—4370.

63. **King R. B.** — Prog. in Inorg. Chem., 1972, v. 15, p. 287—295.

64. **Callman J. P., Megedus L. S., Cooke M. P., Norton J. R., Dolcetti G., Marquart D. N.** — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1789—1790.

65. **Милосердов И. В., Мясников И. В.** — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 2, с. 387—390.

66. **Роджерс Э.** Авторадиография. Пер. с англ./Под ред. А. Быховского. М., Атомиздат, 1972. 300 с.

67. **Жермен Дж.** — В кн.: Каталитическое превращение углеводородов. Пер. с англ. М., Мир, 1972, с. 273—278.

68. **Крылов О. В.** — В кн.: Катализ неметаллами. М., Химия, 1967, с. 153—159.

69. **Завьялов С. А., Мясников И. А.** — ЖФХ, 1984, т. 58, № 6, с. 1532—1534.

70. **Барлтрон Дж., Коил Дж.** Возбужденные состояния в органической химии. Пер. с англ./Под ред. М. Г. Кузьмина. М., Мир, 1978, с. 341.

71. **Stevens, Algar B. E.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3468.

72. **Теренин А. Н.** — В кн.: Фотоника молекул красителей. Л., Наука, 1967, с. 304—318.

73. **Завьялов С. А., Мясников И. А., Завьялова Л. М.** — ЖФХ, 1985, т. 59, № 3.

THE INFLUENCE OF SURFACE SOLID STRUCTURE TRANSFORMATION ON GETEROGENIOUS PHYSICOCHEMICAL PROCESSES

I. A. Myasnikov

Summary

The present survey is devoted to the role of the «order—disorder» structural processes on solid surface in heterogenious and heterogenious-homogenious reactions. New experimental data are reported which show the influence of structural transformations on unbalanced emission of free atoms, radicals and excited particles from metastable surface of solid structures during their relaxation. It is also shown that particle emission in heterogenious systems can take place when putting to order the adsorbed layers on the stable surface of a solid structure. These interesting phenomena are apparently explaind by transmission of the structure relaxation energy to the adsorbed particles oscillating modes. This results in excitation of surface compounds, breaking off bonds and emission of adsorbed particles in the stationary or exsited state.

The role of structural transformations in simple gas adsorbtion is exemplified by abnormal increasing of the oxygen adsorbtion on metastable layers of gold and silver placed on stable surface of these metals. The survey also presents an experimental proof of the atomic nature of hydrogen spillover. These data were obtained by means of a semiconductor method of hydrogen atoms detection on surface of quartz and saphire activated by palladium monocrystals. It appears that these data play an important part in interpretation of the mechanism of catalysis in metals placed on catalyst carriers. The final part of the survey shows the role of singlet oxygen in geterogenious catalytical reactions of aromatic hydrocarbons oxidation on vanadium oxides.

